

Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme für die Photovoltaik

Präparation und Eigenschaften

dem Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

vorgelegt als

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von

Dipl.-Ing.

Ulrich Weiler

aus Sindelfingen

im November 2005

D17

Abgabe der Arbeit: 23. November 2005

Mündliche Prüfung: 17. Februar 2006

Dekan: Prof. Dr. H. von Seggern

1. Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann

2. Referent: Prof. Dr. H. von Seggern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I. Einführung	3
1. Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme als Komposite	5
1.1. Konzept des Silizium-Farbstoff-Hybridsystems	5
1.2. Aufgabenstellung zu den Kompositen	6
1.3. Vorstellung der Ausgangsmaterialien	7
1.3.1. Anorganische vs. organische Halbleiter	7
1.3.2. Silizium - kristallin, amorph und mikrokristallin	11
1.3.3. Zinkphthalocyanin und Derivate	15
1.4. Kombination photovoltaischer Eigenschaften in einem Komposit	21
1.4.1. Beispiele für Hybridsysteme aus der Literatur	21
1.4.2. Theorie zum Ladungs- und Energietransfer	22
2. Grenzflächenexperimente an Modellsystemen	29
2.1. Die Modellexperimente: Phthalocyanine auf Si(111)	29
2.1.1. Zweidimensionales Modell	29
2.2. Aufgabenstellung zu den Grenzflächenexperimenten	30
2.3. Grenzflächen und Oberflächen von Halbleitern	31
2.3.1. Definition elektronischer Kenngrößen	31
2.3.2. Anorganische Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen	32
2.3.3. Oberflächenzustände auf Silizium	34
2.3.4. Wasserstoffterminiertes Silizium	35
2.3.5. Organisch/anorganische Halbleitergrenzflächen	36
II. Experimente und Messmethoden	39
3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden	41
3.1. Präparation	41
3.1.1. Siliziumschichten mit dem Hot Wire-CVD-Verfahren	42
3.1.2. Silizium-Farbstoff-Hybride	49
3.2. Messmethoden	50
3.2.1. Ramanspektroskopie	50
3.2.2. Optische Transmissionsspektroskopie	53

4. Modellexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie	55
4.1. Aufbau und Durchführung der Modellexperimente	55
4.1.1. Integriertes UHV-System	55
4.1.2. Präparation der Substrate	56
4.1.3. Deposition der organischen Farbstoffe	59
4.2. Photoelektronenspektroskopie	60
4.2.1. Messprinzip	60
4.2.2. Einflüsse auf die Bindungsenergien	62
4.2.3. Informationstiefe der PES	64
4.3. Erstellung eines Banddiagramms aus PES-Messungen	65
4.4. Welche ist die richtige HOMO/LUMO-Lücke?	67
 III. Ergebnisse	 69
5. Charakterisierung der Komposite	71
5.1. Amorphes und mikrokristallines Silizium	71
5.1.1. Der Einsatz von Blenden	71
5.1.2. Einfluss der Depositionsparameter mit offenem Aufbau	73
5.2. Charakterisierung der ZnPc-Filme	76
5.3. Vorexperimente: Abscheidung von Schichtstrukturen	78
5.4. Kodeponierte Komposite	80
5.4.1. Anpassung der Abscheidebedingungen an die Kodeposition des Farbstoffs	80
5.4.2. Herstellung von Kompositen mit Lochblende	80
5.4.3. Herstellung von Kompositen ohne Lochblende	87
5.5. Sequentielle Komposite	91
5.6. Elektronische Eigenschaften der Komposite	97
 6. Messergebnisse der Grenzflächenexperimente	 105
6.1. Vorbemerkungen zu Substrat und Adsorbaten	105
6.1.1. Qualität des Substrats	105
6.1.2. Vorbemerkungen zu den Zinkphthalocyaninen	108
6.2. Heterogrenzflächen der Reihe ZnPc bis F ₁₆ ZnPc auf Si(111):H	111
6.2.1. ZnPc auf Si(111):H	111
6.2.2. F ₄ ZnPc auf Si(111):H	116
6.2.3. F ₈ ZnPc auf Si(111):H	119
6.2.4. F ₁₆ ZnPc auf Si(111):H	122
6.3. Vergleich der Grenzflächenexperimente	125
6.3.1. Beurteilung der Bandanpassungen	125
6.3.2. Bandanpassung mit LUMO und LBM	128
6.4. Einfluss der Anregungsenergie auf BE _{HOMO}	132
 Zusammenfassung	 137
 Literaturverzeichnis	 140

Einleitung

In weiten Teilen der Öffentlichkeit, der Politik und auch bei Vertretern von Unternehmen und Wirtschaft hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, dass angesichts knapper werdender Ressourcen und der Klimaerwärmung durch den Treibhauseffekt die Alternativen zu konventioneller Energieerzeugung, unter anderem die Stromerzeugung durch Solarzellen, zunehmend zu unterstützen sind. Dies zeigt sich an Initiativen wie dem 100.000 Dächer-Programm, dem Erneuerbare Energien-Einspeisegesetz und dem Einstieg vieler Energieunternehmen in den Solarzellenmarkt. Daher hat im Jahr 2004 in Deutschland die neu installierte Leistung an Solarzellenmodulen um 360 MWp auf 768 MWp zugenommen [1]. Die mit Photovoltaik erzeugte Kilowattstunde elektrischer Energie ist allerdings immer noch erheblich teurer als Strom aus konventioneller Herstellung [2]. Dies darf jedoch nicht über das Potential hinwegtäuschen, das sich durch steigende Preise fossiler Energieträger und den Entwicklungsfortschritt bei der Herstellung von Solarmodulen für den Photovoltaikmarkt ergibt [3].

Es gibt zahlreiche Ansätze, die bekannten Solarzellentypen hinsichtlich des Wirkungsgrades und der Produktionskosten zu verbessern [4][5]. Mit über 90% besteht ein Großteil der weltweit hergestellten und installierten Module aus monokristallinem oder polykristallinem Silizium als Absorbermaterial [6]. Monokristalline Solarzellen erreichen hohe Wirkungsgrade (Labor-Weltrekord 24,7% [4]), weisen aber auch einen hohen Materialverbrauch und hohe Produktionskosten auf. Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium, Cu(In,Ga)Se_2 oder CdTe haben hier theoretisch eine bessere Bilanz aufzuweisen, sind aber bis heute nicht mit der Silizium-Wafertechnologie konkurrenzfähig. Die Wirkungsgrade der Dünnschichtsolarzellen erreichen mit maximal 19,5% (Cu(In,Ga)Se_2 [7]) ebenfalls nicht die Werte der Solarzellen aus kristallinem Silizium. Kürzlich hat sich jedoch durch die stark angestiegene Produktion ein Engpass in den Lagerbeständen der Siliziumhersteller ergeben [8], was die Dringlichkeit unterstreicht, die Dicke der Siliziumschichten von derzeit üblicherweise ca. 300 μm zu reduzieren. In der Wafertechnologie ist die weitere Verringerung der Dicke mit herstellungstechnischen Schwierigkeiten verbunden. Silizium lässt sich aber auch aus physikalischen Gründen nicht in einer so geringen Schichtdicke als effizienter Solarzellenabsorber verwenden, wie dies bei den Materialien für die gängigen Dünnschichtsolarzellen der Fall ist. Bedingt durch seine indirekte Bandlücke weist kristallines Silizium ein geringes Absorptionsvermögen auf. Trotzdem erreicht man mit Solarzellen aus Silizium hohe Wirkungsgrade, da die Ladungsträger aufgrund ihrer hervorragenden Mobilität und Lebensdauer eine große Diffusionslänge besitzen.

In der Materialforschung und -entwicklung leistungsfähiger Bauelemente geht ein Trend dahin, durch Kombination verschiedener Materialien zu Kompositen neue Eigenschaftsprofile zu schaffen. Insbesondere Materialien aus verschiedenen Materialklassen, die meist sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, erwecken zunehmend Interesse. Diese Materialien werden auch als Hybridmaterialien bezeichnet. Unbewusst werden

solche Hybridmaterialien schon seit geraumer Zeit verwendet. So wurde die Leuchtkraft des als *Maya-Blau* bekannten Farbstoffs vom 8. Jahrhundert v. Chr. bis heute erhalten, weil die organischen Indigofarbstoffe in ein schützendes Tonmineral eingebettet wurden [9]. Erst heutzutage sind aber ausreichende Kenntnisse vorhanden, um gezielt nach den synergetischen Effekten solcher Materialkombination zu suchen. Ein Beispiel für ein solches Hybridsystem ist die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (Grätzel-Zelle), in der eine monomolekulare Schicht organischer Moleküle als Absorber dient, ein anorganischer Halbleiter als Elektronenleiter und ein Elektrolyt als Lochleiter [10].

Vor dem Hintergrund einer geringen Absorptivität des Siliziums und angeregt durch das Konzept der farbstoffsensibilisierten Solarzelle entstand die Idee, die dieser Arbeit zu Grunde liegt. Es wurde versucht, ein Material in Silizium einzubauen, das komplementäre Eigenschaften zu diesem zeigt. Ein Beispiel hierfür sind organische Halbleiter wie die Phthalocyanine, die eine sehr starke Absorption im Wellenlängenbereich des sichtbaren Sonnenlichts aufweisen. Aus der Kombination der Materialien ergibt sich das Ziel, auf der Basis von Silizium dünne Absorberschichten für photovoltaische Anwendungen präparieren zu können.

Zu diesem Themenkomplex wurde im Rahmen des Schwerpunktes *Komplexe Materialien: Verbundprojekte der Natur-, Ingenieur- und Biowissenschaften* der Volkswagenstiftung der Projektantrag *Silicon-organic pigment material hybrids for photovoltaic application* genehmigt. In das Projekt waren vier Arbeitsgruppen eingebunden. Die Farbstoffe wurden am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Bremen synthetisiert und gereinigt. Im Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt erfolgte der Aufbau einer Silizium-Depositionsanlage und die strukturelle Charakterisierung der hergestellten Hybridmaterialien. Die Proben wurden am Hahn-Meitner-Institut Berlin in der Abteilung Solare Energetik auf ihre elektronische Qualität hin untersucht. Schließlich gelangten die Proben zum Institut für Angewandte Physik, Arbeitsgebiet Molekulare Materialien an der Universität Giessen, um mit Messungen zur Photoleitfähigkeit den gewünschten Effekt nachzuweisen.

Diese Arbeit verfolgt zwei Ziele. Zum einen wird die Kombination von Silizium und Zinkphthalocyanin zu einem Komposit und die strukturelle Charakterisierung des Komposits erläutert. Zum anderen wird die Anpassung der elektronischen Zustände verschiedener organischer Halbleiter auf wasserstoffterminierten Siliziumwafern in Modellexperimenten untersucht.

Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Sie beginnt in einem Einführungsteil mit der Vorstellung der Ausgangsmaterialien und des Komposits (Kapitel 1). Es wird erläutert, welche Vorstellungen hinter dem Konzept der Materialkombination stehen. In Kapitel 2 folgt die Vorstellung der Modellexperimente und ein theoretischer Überblick zu Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Halbleitern. Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Durchführung und dem Aufbau der Experimente. Dies beinhaltet die Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden (Kapitel 3), sowie die Durchführung der Modellexperimente und Grundlagen zur Photoelektronenspektroskopie (Kapitel 4). Im dritten Teil werden die Messergebnisse vorgestellt und diskutiert (Kapitel 5 und Kapitel 6).

Teil I.

Einführung

1. Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme als Komposite

1.1. Konzept des Silizium-Farbstoff-Hybridsystems

Die Idee des Silizium-Farbstoff-Hybridsystems ist, das hohe Absorptionsvermögen organischer Halbleiter mit den guten Ladungstransporteigenschaften des Siliziums zu kombinieren, um einen Solarzellenabsorber mit geringer Schichtdicke auf Siliziumbasis zu ermöglichen. Das Ziel besteht darin, das organische Material als Moleküle oder Cluster in einer Matrix aus sogenanntem mikrokristallinem Silizium einzubetten. Die in der Präparation des Komposits angestrebte Morphologie zeigt Abbildung 1.1 **a**. Die mögliche Verwendung eines solchen Komposits in einem photovoltaischen Bauteil mit aufgetragenen Elektroden ist in Abbildung 1.1 **b** dargestellt. Durch die Einbettung als Moleküle oder Cluster wird eine große Grenzfläche zwischen den Materialien geschaffen, an der die Injektion von angeregten Ladungsträgern vom Farbstoff in das Silizium erfolgen kann. Durch eine geringe Größe der organischen Partikel wird der Abstand für die im Farbstoff erzeugten Ladungsträger zur organisch/anorganischen Grenzfläche gering gehalten und hält so den Nachteil der geringen Diffusionslängen von Ladungsträgern in den organischen Halbleitern klein. Der Vorteil der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit von Silizium wird verwirklicht, indem das Silizium als Netzwerkmatrix vorliegt, um für Ladungsträger Perkolationspfade zu den Elektroden offen zu halten.

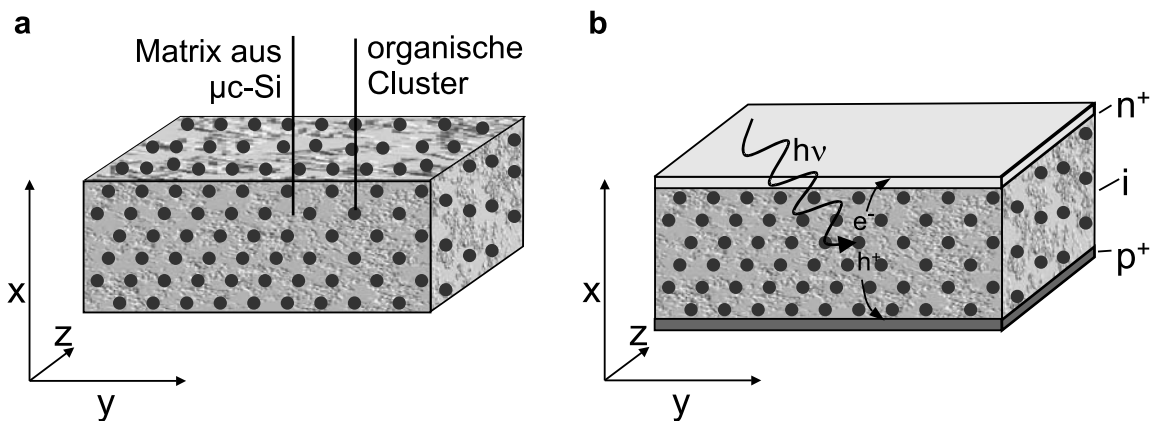
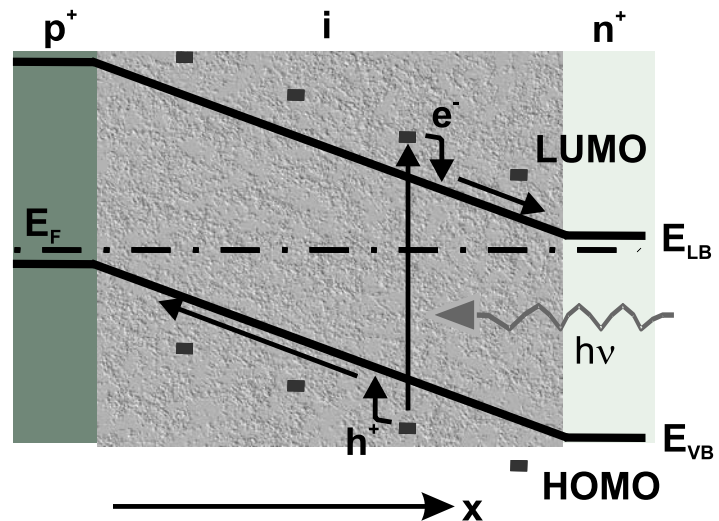


Abbildung 1.1: **a** Morphologie eines Komposits aus Silizium und organischen Clustern und **b** mögliche Anwendung in einem photovoltaischen Bauteil.

Die Verwendung des Komposits in einem photovoltaischen Bauteil könnte verwirklicht werden, indem es auf einem hochdotierten p-Siliziumwafer aufgebracht und mit einer n-leitenden ZnO-Schicht als Fenstermaterial versehen wird (Abbildung 1.1 **b**). Dadurch erhält man eine Solarzelle mit pin-Struktur. Der Ablauf der Prozesse bei Beleuchtung der Solarzelle ist in Abbildung 1.2 dargestellt. In der intrinsischen Absorberschicht wird ein Potentialgradient der Leitungsband- und Valenzbandkanten von

Abbildung 1.2: Banddiagramm einer pin-Solarzelle unter einer möglichen Verwendung des Kompositmaterials als Absorberschicht.



Silizium erzeugt. Ladungsträger werden im Farbstoff generiert, in das Silizium injiziert und durch den Potentialverlauf der Bandkanten getrennt.

Um die Moleküle, ob einzeln oder als Cluster, einbauen zu können, wurde mit dem HWCVD-Beschichtungsverfahren (*Hot Wire Chemical Vapor Deposition*) eine kontinuierliche Methode zur Siliziumabscheidung gewählt (s. Kapitel 3). HWCVD ist bekannt zur Herstellung mikrokristalliner Siliziumschichten hoher Kristallinität und elektronischer Qualität. Der Farbstoff soll durch thermisches Verdampfen kodenponiert werden. Die präparierten Schichten sollten idealerweise eine Kombination der Ausgangsmaterialien darstellen, d. h. die Moleküle sollten unter den Abscheidebedingungen strukturell erhalten bleiben und ihre Absorptionseigenschaften beibehalten, und das Silizium sollte mikrokristallin vorliegen. Als geeignete Charakterisierungsmethoden können vor allem die Ramanspektroskopie und die optische Transmissionsspektroskopie herangezogen (s. Kapitel 3.2) werden.

Als organischer Halbleiter wurde Zinkphthalocyanin (ZnPc) ausgesucht, da es im Bereich von 550 bis 800 nm (2,25 bis 1,5 eV) einen viel höheren Absorptionskoeffizienten aufweist als Silizium und mit seiner breiten Absorptionsbande in dünnen Filmen in einem Großteil des sichtbaren Sonnenspektrums absorbiert. Zusätzlich machen es seine chemische Stabilität und seine gute Verdampfbarkeit zu einem optimalen Kandidaten für die Kombination mit dem HWCVD-Prozess der Siliziumabscheidung. Variationsmöglichkeiten werden geschaffen, indem die elektronischen Eigenschaften durch Substitution am Liganden des ZnPc verändert werden können, ohne bei den Absorptions- und Stabilitätskriterien Einbußen hinnehmen zu müssen.

1.2. Aufgabenstellung zu den Kompositen

Die Kodenposition von organischen Molekülen in einem HWCVD-Prozess stellt ein neuartiges Verfahren dar, bei dem nicht auf Angaben aus der Literatur oder Erfahrungen anderer Arbeitsgruppen zurückgegriffen werden kann. Die Abstimmung des Herstellungsprozesses des mikrokristallinen Siliziums auf die gleichzeitige Deposition eines Farbstoffs war das Ziel dieser Arbeit.

Dabei war eine zentrale Aufgabe die Planung und der Aufbau einer Depositionsanlage zur Abscheidung von Silizium nach dem HWCVD-Verfahren. Die Anlage sollte für die Herstellung von Silizium als mikrokristalline Schicht durch geeignete Auswahlmöglichkeiten in der Einstellung der Parameter ausgelegt werden. In einem ersten Schritt wurde nach Möglichkeiten gesucht, mikrokristallines Silizium unter Bedingungen herzustellen, die auch für die gleichzeitige Deposition eines Farbstoffs geeignet erscheinen. In diesem Zusammenhang wurde der Aufbau der Depositionskammer durch eine Abschirmung des glühenden Drahtes (*Remote Hot Wire*) modifiziert. Die Frage war, ob sich mikrokristallines Silizium unter dieser Modifizierung herstellen lässt. Es war weiterhin zu klären, ob die organischen Moleküle durch die Herstellungsbedingungen der Siliziumdeposition, z.B. die Einwirkung der Radikale in der Gasphase, strukturell oder hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften verändert werden.

Der zweite Weg zur Herstellung mikrokristalliner Schichten war der Aufbau ohne Abschirmung des Filaments. Dies ist der in der Literatur üblicherweise beschriebene Aufbau. In diesem Fall war die Frage interessant, inwieweit die Moleküle mit dem in der HWCVD verwendeten glühenden Draht in Kontakt kommen, und ob sich Veränderungen bei den Molekülen und den hergestellten Schichten ergeben.

Ein weiteres Augenmerk lag auf dem Wachstum des Siliziums unter der Einwirkung von gleichzeitig abgeschiedenem Farbstoff. Das Ziel bestand darin, ein Komposit aus mikrokristallinem Silizium und organischen Molekülen oder Clustern zu erreichen.

1.3. Vorstellung der Ausgangsmaterialien

1.3.1. Anorganische vs. organische Halbleiter

Die Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften organischer und anorganischer Halbleitermaterialien lassen sich ableiten von der Stärke der Wechselwirkungsenergien ihrer Gitterbausteine. In anorganischen Halbleitergittern sind die Gitterbausteine Atome oder Ionen, in organischen Materialien sind dies Moleküle. In einem Molekülkristall bilden die Moleküle keine kovalenten Bindungen zu den Nachbarmolekülen aus, sondern werden durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. In einem anorganischen Kristall sind die Atome kovalent oder ionisch gebunden. Die Konsequenzen daraus werden im folgenden dargestellt.

Das Zustandekommen von halbleitenden Eigenschaften lässt sich anhand von Abbildung 1.3 nach der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) erläutern. Danach führt die Überlappung der Wellenfunktionen, beschrieben durch das Überlappungsintegral, in einem zweiatomigen Molekül (**b**) dazu, dass sich aus den beteiligten Valenz-Atomorbitalen bindende und antibindende Molekülorbitale bilden (*LCAO-Methode*). In größeren Molekülen spalten sich die Orbitale weiter auf (**c**), und bilden in anorganischen Festkörpern quasistetige Zustandsdichten bzw. Bänder aus (**d**). Der physikalische Hintergrund für die Ausbildung der Bandstruktur ist die periodische Anordnung der Atome im Kristallgitter. Der Kristall weist eine Energielücke auf, wenn in einem bestimmten Energiebereich in keine Raumrichtung Zustände zu finden sind. Sind die Valenzbandzustände vollständig mit Elektronen besetzt und das Leitungsband hingegen unbesetzt (bei $T=0\text{ K}$), erhält man einen Halbleiter oder Isolator. Angeregte Leitungselektronen sind im Bändermodell über den Kristall delokalisiert.

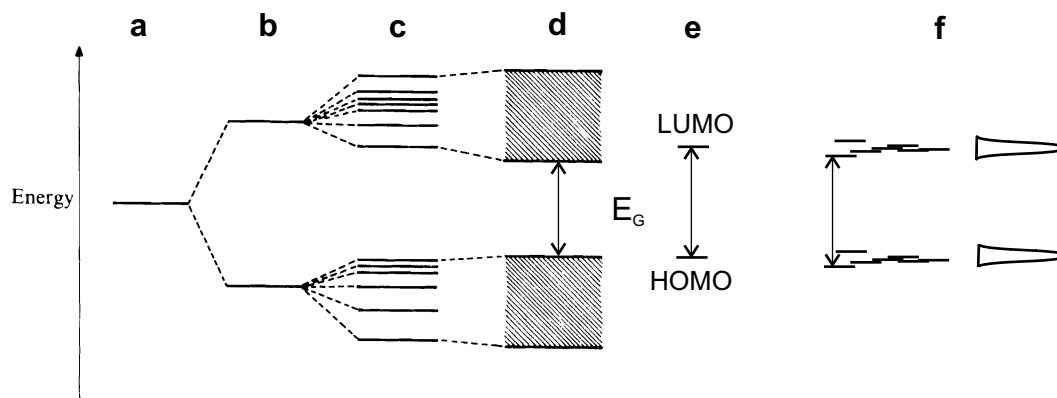


Abbildung 1.3: Orbitalenergien für **a** ein einzelnes Atom **b** ein zweiatomiges Molekül **c** ein größeres Molekül **d** einen (anorganischen) Festkörper (aus [11]). **e** HOMO und LUMO eines einzelnen Moleküls. **f** Verbreiterung von HOMO und LUMO in einem molekularen Festkörper; der energetische Abstand von HOMO und LUMO auf einem Moleküle bleibt erhalten.

In organischen Halbleitern hingegen sind die Elektronen auf den Molekülen lokalisiert, da eine geringe Überlappung der Orbitale benachbarter Moleküle besteht. Die Moleküle in einem Molekulkristall sind durch schwache van-der-Waals-Kräfte untereinander gebunden. Die Energielücke wird vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO=*highest occupied molecular orbital*) und dem untersten unbesetzten Molekülorbital (LUMO=*lowest unoccupied molecular orbital*) gebildet (Abbildung 1.3 e). In einem Molekulkristall (f) bleibt der energetische Abstand von HOMO und LUMO auf den einzelnen Molekülen weitgehend erhalten. Man sieht hieran, dass die Energielücke in organischen Halbleitern im Wesentlichen durch die Moleküleigenschaften festgelegt ist, während sie in anorganischen Halbleitern eine Eigenschaft des gesamten Festkörpers ist. Die Verbreiterung von HOMO und LUMO geschieht durch eine gleiche Verschiebung der Zustände auf einem Molekül, kann aber zwischen den Molekülen durch lokal unterschiedliche Wechselwirkungen, z.B. durch eine unterschiedliche geometrische Anordnung der Moleküle, variieren. Über die Ursache der Verbreiterung der Zustände in einem Molekulkristall gehen die Meinungen auseinander. Die Annahme, dass die Größe der Energielücke zwischen HOMO und LUMO eines Moleküls im Molekulkristall erhalten bleibt, setzt voraus, dass sich die (elektrostatischen) Wechselwirkungen auf beide Zustände in gleicher Stärke auswirken. Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird häufig über eine (gaussförmige) Verteilung der Transportzustände in HOMO und LUMO unabhängig voneinander beschrieben [12]. Auch die Ausbildung von schmalen Bändern in organischen Halbleitern wird beschrieben [13].

HOMO und LUMO in den organischen Halbleitern kommen durch ausgedehnte aromatische π -Elektronensysteme, die über das gesamte Molekül verteilt sind, zustande, da diese im Allgemeinen am schwächsten gebunden sind (z.B. im Gegensatz zu Elektronen in σ -Bindungen). Die Elektronen in diesen Zuständen sind über das Molekül delokalisiert. Außer den π -Elektronen können in Heterozyklen oder organometallischen Verbindungen auch nichtbindende Zustände oder Metallzustände zu HOMO oder LUMO beitragen.

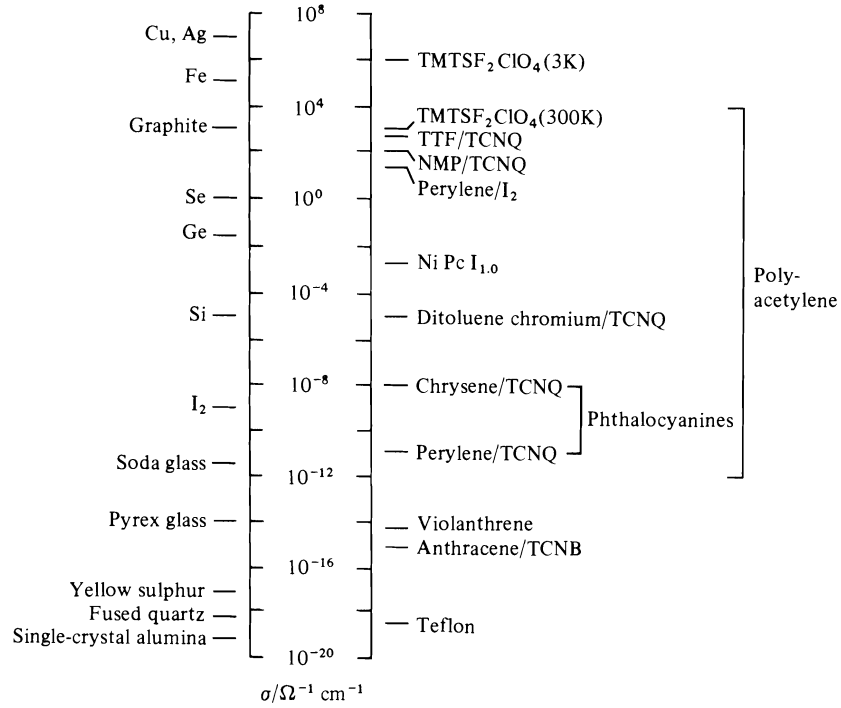


Abbildung 1.4: Leitfähigkeiten einiger ausgesuchter Materialien. Aus [14].

Welche Eigenschaften resultieren nun aus dem unterschiedlichen Aufbau organischer und anorganischer Halbleiter? Anorganische Halbleiter werden phänomenologisch von Isolatoren und Metallen durch ihre elektrische Leitfähigkeit abgegrenzt. Die Leitfähigkeit σ ergibt sich aus der Summe der Ladungsträgerkonzentrationen n , der Ladungsträgerbeweglichkeiten μ und der Elementarladung e von Elektronen und Löchern (Gleichung 1.1).

$$\sigma = e \cdot \mu_n \cdot n_n + e \cdot \mu_p \cdot n_p \quad (1.1)$$

Die Bewegung von Elektronen wird im Bändermodell beschrieben. Während die intrinsische Ladungsträgerkonzentration aufgrund der Energielücke sehr klein ist, lässt sie sich durch Dotierung (oder Verunreinigungen) um ein Vielfaches steigern. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist hoch (Beispiel Silizium etwa $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Der Ladungstransport in einem Molekulkristall wird besser durch einen „Hüpftransport“ (*hopping*) von Molekül zu Molekül als durch einen Bandtransport beschrieben, außer bei sehr geringen Temperaturen [15]. Die Ladungsträger weisen deshalb eine geringe Beweglichkeit auf (maximal $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, [14]) und die elektrischen Leitfähigkeiten sind eher vergleichbar mit einem Isolator als mit einem Halbleiter. In Abbildung 1.4 sind die Leitfähigkeiten einiger Materialien aufgeführt. Man sieht, dass (intrinsisches) Silizium eine Leitfähigkeit von $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt, die Phthalocyanine, aus deren Gruppe das in dieser Arbeit verwendete Zinkphthalocyanin stammt, nur 10^{-8} bis $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Organische Halbleiter weisen durch die π -Elektronensysteme einen hohen Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Bereich auf. Die Absorption von Photonen mit einer Energie größer als die Energielücke führt in einem Halbleiter zu neutralen Anregungszuständen, den sogenannten Exzitonen. Man unterscheidet als Grenzfälle das *Frenke-*

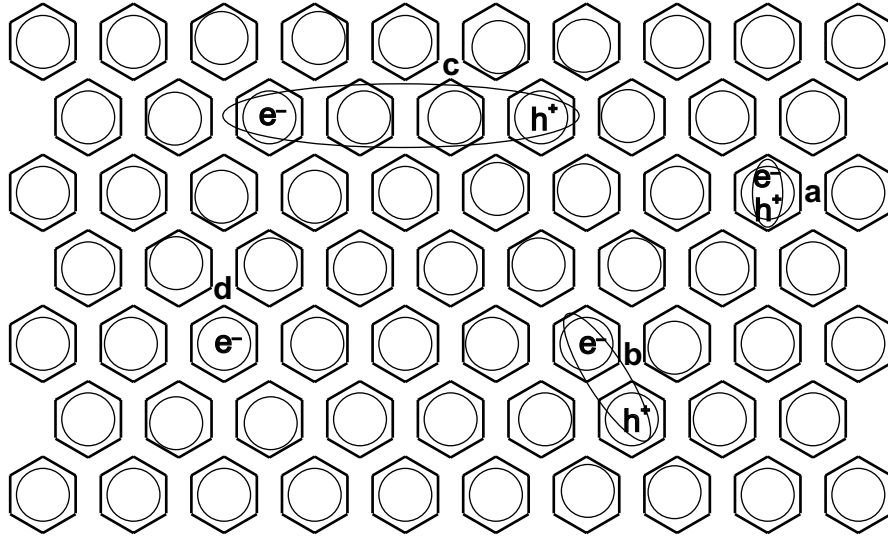


Abbildung 1.5: Darstellung von Exzitonen und Polarisation in einem organischen Material am Beispiel eines Kristalls aus Benzolringen.

a Frenkelexziton

b *Charge transfer* (CT)-Exziton

c Wannier-Mott-Exziton

d Einzelnes Elektron.

Polarisationen der umgebenden Moleküle sind als Verschiebung der delokalisierten π -Elektronensysteme auf den Benzolmolekülen dargestellt.

lexziton, das aus einem z.B. auf einem Molekül lokalisierten Elektron-Loch-Paar besteht (Abbildung 1.5 **a**), und das *Wannier-Mott-Exziton* (Abbildung 1.5 **c**), bei dem die Ladungsträger delokalisiert und weit voneinander getrennt sind. Weiterhin unterscheidet man noch das *Charge-Transfer-Exziton*, bei dem sich Elektron und Loch auf benachbarten Plätzen befinden (Abbildung 1.5 **b**).

Im Fall von *Wannier-Mott-Exzitonen* lässt sich die Energie des Exzitons über ein Wasserstoffatom-Modell beschreiben. Es gilt (unter Vernachlässigung der kinetischen Energie des Exzitons)

$$E = E_g - 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{\mu^*}{\mu_H} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad (1.2)$$

mit der Bandlücke des Halbleiters E_g , den reduzierten Massen des Elektron-Loch-Systems μ^* und des Wasserstoffatoms μ_H sowie der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r . In Silizium beträgt die Dielektrizitätskonstante 11,9, und die Energie des Exzitons ist nur wenige meV geringer als die Bandlücke. Der Radius des Exzitons erstreckt sich über etwa 10 Gitterkonstanten. *Frenkelexzitonen* in organischen Halbleitern weisen eine hohe *Exzitonenbindungsenergie* von bis zu über 1 eV auf, die durch eine geringe Dielektrizitätskonstante von typischerweise 3-4 und die Lokalisierung des Elektron-Loch-Paares auf das Molekül zustande kommt. Die *Exzitonenbindungsenergie* ist die Energie, die notwendig ist, um Elektron und Loch vollständig zu separieren und ergibt sich aus der Coulombanziehung der Ladungsträger [16].

Befindet sich ein einzelner Ladungsträger auf einem Molekül, wird die Umgebung durch dessen Coulombpotential polarisiert. Die *Polarisationsenergie* ergibt sich für eine

Ladung in einem Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstante ε für eine Sphäre mit Radius r zu [17]

$$P = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \quad (1.3)$$

Die Polarisation durch eine Ladung in einem Molekülkristall ist in Abbildung 1.5 **d** als Verschiebung der π -Elektronensysteme der Benzolringe dargestellt.

Als ein Beispiel, bei dem Exzitonenbindungsenergie und Polarisationseffekte eine Rolle spielen, sei das zur Zeit viel erforschte Gebiet der organischen Solarzellen angeführt. Als ein Hauptproblem zur Effizienzsteigerung wird hier die Exzitonenbindungsenergie in organischen Halbleitern angesehen. Die Ladungsträger können durch hohe elektrische Felder effizient getrennt werden, weshalb man versucht, Farbstoff/Farbstoff-Heterokontakte in verschiedensten Geometrien zu bilden. Beispiele reichen von organischen pin-Schichtstrukturen [18] bis zu interpenetrierenden Netzwerken [19][20]. Die geringe Leitfähigkeit kann in organischen Solarzellen dadurch kompensiert werden, dass man nur sehr dünne Schichten für die Absorption des Lichtes benötigt [21], und es besteht auch bei organischen Halbleitern die Möglichkeit, die Leitfähigkeit durch Dotierung mit anderen organischen Halbleitermolekülen zu erhöhen.

Die Unterschiede in den Eigenschaften organischer und anorganischer Halbleiter werden in den Teilkapiteln über Silizium und Zinkphthalocyanin in den Tabellen 1.1 und 1.2 zusammengefasst.

1.3.2. Silizium - kristallin, amorph und mikrokristallin

Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur. Seine Bandlücke ist indirekt und beträgt 1,12 eV [22] bei 300 K. Die Bandstruktur von Silizium ist in Abbildung 1.6 **a** dargestellt. Aufgrund der indirekten Bandlücke weist es im Vergleich zu Halbleitern mit direkter Bandlücke einen geringen Absorptionskoeffizienten auf.

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1.6 **b** anhand der Absorption verschiedener Halbleiter, die als Solarzellenabsorber verwendet werden, dargestellt. Der Absorptionskoeffizient

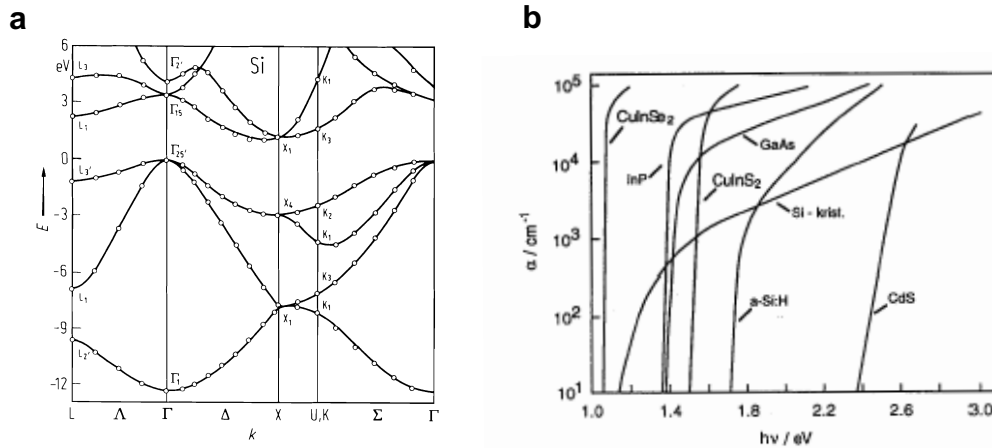


Abbildung 1.6: **a** Bandstruktur von Silizium (Linien: *Nonlocal pseudopotential calculation*, Kreise: *localized atomic orbital method*). Aus [22]. **b** Absorptionskoeffizient einiger Halbleitermaterialien in Abhängigkeit der Photonenenergie. Aus [23].

1. Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme als Komposite

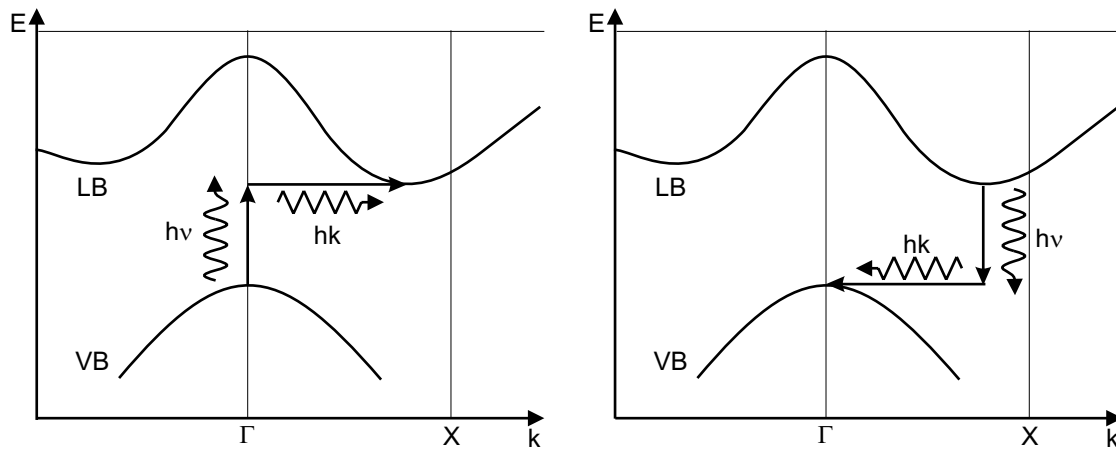


Abbildung 1.7: Absorption (links) und Emission bei einem Halbleiter mit indirekter Bandlücke. Die Übergänge können nur über einen Impulsbeitrag durch Phononen erfolgen.

fizient verläuft bei kristallinem Silizium nahe der Absorptionskante flacher und weist im sichtbaren Energiebereich (ca. 1,5 bis 3 eV) einen um den Faktor 10 geringeren Wert gegenüber z.B. GaAs auf.

Die Erklärung für den Einfluß der indirekten Bandlücke ist in Abb. 1.7 anhand eines $E(k)$ -Diagrammes skizziert. Für die Anregung eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband wird zusätzlich zur Absorption eines Photons noch ein Impulsbeitrag durch ein (Gitter-) Phonon benötigt. Dieser Dreiteilchenprozess ist unwahrscheinlicher als ein direkter Übergang und führt zu dem geringen Absorptionskoeffizienten. Die Folge davon ist, dass man beispielsweise bei Verwendung von kristallinem Silizium in Solarzellen dickere Schichten braucht, um einen ausreichenden Anteil des Sonnenlichts zu absorbieren, als dies bei Dünnschichtsolarzellen aus den direkten Halbleitern CdTe oder amorphem Silizium der Fall ist.

Allerdings bringt diese Eigenschaft des Siliziums auch den Vorteil mit sich, dass angeregte Ladungsträger eine lange Lebensdauer haben, da für die strahlende Rekombination ebenfalls die Wechselwirkung mit Gitterphononen notwendig ist. Dies und eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit sind die Ursache für große Diffusionslängen der Ladungsträger im Silizium. Die Beweglichkeit ist abhängig von den effektiven Massen der Ladungsträger im Kristall, und damit für Elektronen und Löcher unterschiedlich. Sie kann zusätzlich durch Verunreinigungen beeinträchtigt werden.

Einige wichtige Eigenschaften von Silizium sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt. Die gleichen physikalischen Größen sind auch für Zinkphthalocyanin in Tabelle 1.2 am Ende dieses Kapitels aufgeführt und ermöglichen den Vergleich der Materialien.

Silizium kann amorphes Wachstum ausbilden. In amorphem Silizium sind die Siliziumatome weitgehend tetraedrisch gebunden, unterschiedliche Bindungswinkel und -längen führen aber zu einer langreichweitigen Unordnung. Es bilden sich keine definierten Leitungs- und Valenzbandkanten aus, sondern sogenannte Mobilitätskanten. Der Bandlücke in kristallinen Halbleitern entspricht die sogenannte Beweglichkeitslücke bei amorphen Halbleitern. Man unterscheidet ausgedehnte, nicht lokalisierte Zustände außerhalb der Beweglichkeitslücke, eine hohe Dichte an lokalisierten Zuständen (*Urbach*

Tabelle 1.1: Wichtige physikalische Größen von Silizium. Aus [22].

Kristallstruktur	Diamant
Gitterkonstante [\AA]	5,43 (<i>fcc</i>)
Dichte [g/cm^3]	2,33
Bandlücke, indirekt [eV]	1,12
Dielektrizitätskonstante ϵ	11,9
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	
bei 700 nm ^a	$1,5 \cdot 10^3$
bei 600 nm ^a	$4 \cdot 10^3$
bei 500 nm ^a	$9 \cdot 10^3$
Exzitonenbindungsenergie bei 1,8 K [meV]	14
Ladungsträgerbeweglichkeit bei 300 K [cm^2/Vs]	
für Elektronen ^b	1450
für Löcher ^b	505

^a aus Abbildung 1.9 ^b aus Leitfähigkeitsmessungen

tail) innerhalb der Beweglichkeitslücke und lokalisierte Zustände als Defektzustände im mittleren Bereich der Beweglichkeitslücke. Die Beweglichkeitslücke beträgt bei amorphem Silizium etwa 1,7 eV und erlaubt direkte optische Übergänge. Die Defektzustände in der Beweglichkeitslücke rühren von ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*) her, sie können aber durch Absättigung mit Wasserstoff verringert werden. Amorphes Silizium zeigt im Bereich von etwa 1,8 bis 3,4 eV eine stärkere Absorption als kristallines Silizium, wie dies in Abb. 1.9 (s.u.) gezeigt ist.

Silizium mit Korngrößen kleiner als $1 \mu\text{m}$ wird als mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si}$) bezeichnet [5]¹. Mikrokristallines Silizium kann durch *Plasma Enhanced-CVD* oder *Hot Wire-CVD* in dünnen Schichten hergestellt werden. Es bildet sich dabei immer ein Phasengemisch aus kristallinem Anteil, amorphem Anteil und Korngrenzenanteil [25], abhängig von den Prozessparametern [26]. Die Anteile lassen sich sehr gut in Ramanspektren unterscheiden, weshalb man zur Beschreibung des kristallinen Anteils auch von Ramankristallinität spricht. Sie kann bis über 90% betragen².

Den morphologischen Aufbau einer mikrokristallinen Schicht auf einem Glassubstrat zeigt Abbildung 1.8. Beim Aufbringen der Schicht kann sich zunächst eine Inkubationsschicht aus amorphem Silizium bilden. Aus den kristallinen Keimen bildet sich bei größeren Schichtdicken säulenartiges Wachstum aus. Die Säulen selbst bestehen aus mehreren kristallinen Körnern. Zwischen diesen Körnern und zwischen den Säulen befinden sich Korngrenzenbereiche und amorphe Bereiche. Ein zusätzlicher wichtiger struktureller Faktor bei mikrokristallinem Silizium ist, dass sich Hohlräume (*voids*) bilden können [28]. Außerdem weisen die Schichten einen mehr oder weniger hohen Anteil an Wasserstoff auf, der durchaus erwünscht sein kann, um ungesättigte Bindungen, die als Rekombinationszentren fungieren, im Material zu passivieren.

¹Einige Autoren unterscheiden davon noch nanokristallines Silizium [24].

²Der tatsächliche Anteil kristalliner Phase dürfte aber jeweils höher liegen, da der amorphe Anteil überschätzt wird [27].

1. Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme als Komposite

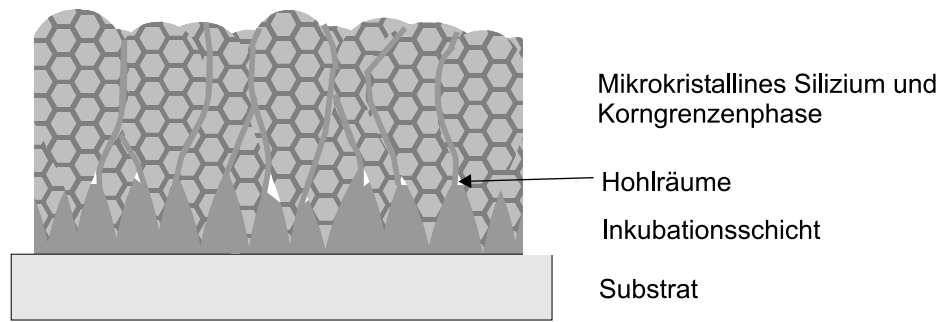


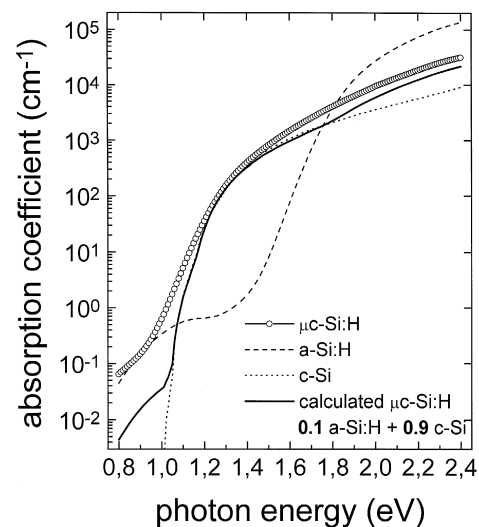
Abbildung 1.8: Aufbau einer mikrokristallinen Schicht auf einem Glassubstrat. Die Schicht weist eine Inkubationsschicht, zahnförmig wachsende Säulen mit Körnern kristallinen Siliziums und Hohlräume auf.

Die genauen Verhältnisse in den Schichten, also Dicke oder Vorhandensein einer Inkubationsschicht, Verhältnis von kristallinem zu amorphem Anteil usw. hängen von den Prozessbedingungen ab. Die sich daraus ergebenden vielfältigen strukturellen Gegebenheiten in $\mu\text{c-Si}$ beeinflussen entscheidend die optischen und elektrischen Eigenschaften der hergestellten Materialien. Im folgenden soll auf die Größe der Bandlücke, die Absorptionseigenschaften und den elektrischen Transport eingegangen werden.

Die Bandlücke von mikrokristallinem Silizium ist indirekt und entspricht etwa der von kristallinem Silizium [29][30][31]. Die genaue Größe hängt vom Verhältnis des kristallinen Anteils zum amorphen Anteil ab. Es wird häufig ein Wert von 1,0 eV berichtet, der sogar etwas unter dem Wert von kristallinem Silizium liegt. Mit sehr hohem amorphem Anteil kann sich die Bandlücke aber dem Wert für amorphes Silizium annähern [32][33].

Mikrokristallines Silizium zeigt somit ähnliche Absorptionseigenschaften wie kristallines Silizium (Abb. 1.9). Allerdings hängt der genaue Verlauf der Absorption von dem Anteil der kristallinen Phase ab [26]. So erhöht sich die Absorption für mikrokristalline Schichten bei Photonenenergien kleiner als 1,8 eV, erniedrigt sich hingegen für Energien größer als 2,0 eV [34]. Diehl et al. [25] berichten, dass der Absorptionskoeffizient

Abbildung 1.9: Vergleich der Absorptionskoeffizienten von amorphem, kristallinem und mikrokristallinem Silizium. Der Verlauf für das mikrokristalline Silizium folgt weitgehend dem kristallinen Silizium, ist aber in einigen Energiebereichen erhöht. Aus [31].



in Abhängigkeit der Schichtdicke sogar ein Maximum durchläuft (bei 1,4 eV Photonenenergie). Der Grund für die Verringerung des Absorptionskoeffizienten für größere Korngrößen ist hier ein abnehmender Korngrenzenanteil.

Man könnte annehmen, dass eine gute elektrische Leitfähigkeit in mikrokristallinem Silizium eine Aussage über die gute strukturelle Qualität der Schichten macht, da kristallines Silizium eine höhere Leitfähigkeit aufweist als amorphes Silizium. Dies ist aber in dem Phasengemisch, das in mikrokristallinem Silizium vorliegt, nicht unbedingt der Fall [35]. Die Leitfähigkeit wird hingegen geprägt durch den Anteil und die Beschaffenheit der Korngrenzen bzw. amorphen Anteile und durch das kolumnare Wachstum kristalliner Bereiche. Auch die Messmethode kann einen entscheidenden Einfluss haben. Ein kolumnares Wachstum führt z.B. zu einer starken Anisotropie der elektrischen Eigenschaften [36]. Kočka et al. [35] zeigen auf, dass die ambipolare Diffusionslänge senkrecht zur Schicht um ein vielfaches höher ist als parallel zur Schicht. Bei der Charakterisierung von Solarzellen wäre ersteres von Bedeutung, während bei Dünnschichttransistoren die parallele Leitfähigkeit die entscheidende Rolle spielt [37].

Der Stromtransport in mikrokristallinem Silizium wird am häufigsten beschrieben durch Potentialbarrieren zwischen Bereichen kristallinen Siliziums. Diese können zustande kommen durch Fehlstellen an den Korngrenzen, die eine Haftstelle für Ladungen und somit eine Potentialbarriere bilden. Weiterhin kann sich am Übergang von kristallinem Silizium zu amorphem Silizium eine Banddiskontinuität ausbilden. Overhof et. al. [38] schlugen ein Netzwerkmodell basierend auf der Perkolationstheorie vor. Sie fanden in der Dunkelleitfähigkeit und der Hallbeweglichkeit einen sprunghaften Anstieg bei einem kristallinen Anteil $\geq 33\%$, in Übereinstimmung mit der Vorhersage. Allerdings verwendeten sie hochdotierte Proben. Andere Autoren finden abweichende Ergebnisse [39][35]. Es wird auch berichtet über ein Maximum in der ambipolaren Diffusionslänge in Abhängigkeit von der Kristallinität [40]. Man muss weiterhin beachten, dass in einem inhomogenen Material wie mikrokristallinem Silizium eine Verteilung der Korngrößen vorliegt, die zu unterschiedlich hohen Potentialbarrieren führt [41]. Es sei noch erwähnt, dass man den Stromtransport in mikrokristallinem Silizium auch mit einem Potentialfluktuationsmodell beschreiben kann, das von der Beschreibung des Stromtransports in amorphem Silizium abgeleitet wird. Ruff [39] konnte mit diesem Modell die Ergebnisse seiner Arbeit gut beschreiben.

1.3.3. Zinkphthalocyanin und Derivate

Die Phthalocyanine sind eine Gruppe organischer molekularer Halbleiter, die sich vom metallfreien Phthalocyanin (Tetrabenzotetraazaporphyrin H_2Pc) ableiten. Die Kavität im Zentrum des Moleküls hat einen Durchmesser von ca. 4 Å [42] und ermöglicht durch die Ersetzung der Wasserstoffatome eine Vielzahl von Komplexen mit verschiedenen Metallzentralatomen ($MtPc$), und dadurch eine breite Modifizierung für elektronische und optische Anwendungen. Eine schematische Darstellung des Zinkphthalocyaninmoleküls ist in Abb. 1.10 gegeben. Es ist ein planares Molekül [43] mit vierzähliger Symmetrie (D_{4h}) und hat die Summenformel $C_{32}H_{16}N_8Zn$. In vielen Phthalocyaninen ist das Zentralatom sehr stark gebunden, was zu der hohen thermischen und chemischen Stabilität des Moleküls beiträgt [44]. Diese Phthalocyanine lassen sich deshalb ohne Zersetzung verdampfen, was die Herstellung von Schichten im Ultrahochvakuum (UHV)

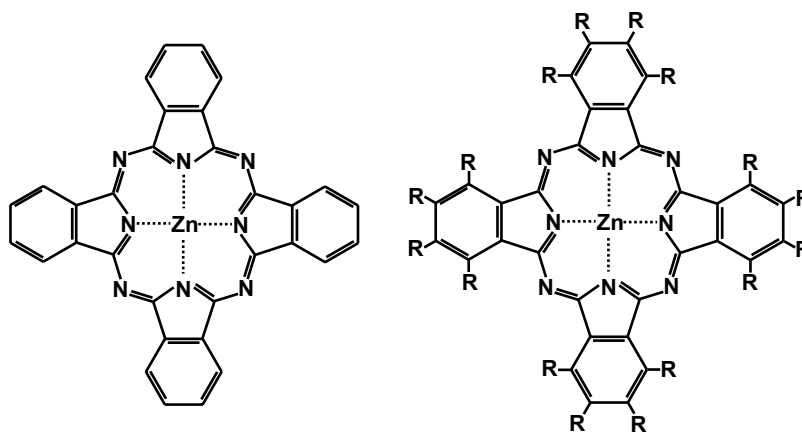


Abbildung 1.10: Schema eines Zinkphthalocyaninmoleküls. Das Molekül lässt sich vielfältig variieren durch Substitution am Liganden mit verschiedenen Resten R, z. B. R=H, F, CH₃.

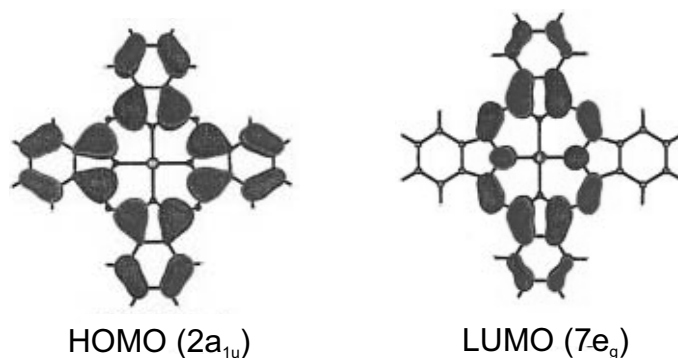


Abbildung 1.11: Zustandsdichteverteilung des HOMO und LUMO in ZnPc. Aus [46].

möglich macht. Die Variabilität der Phthalocyanine lässt sich noch weiter steigern, indem die peripheren Wasserstoffatome (R=H) durch verschiedene Substituenten ersetzt werden. Allerdings wird die Verdampfbarkeit durch größere Restgruppen R schnell eingeschränkt.

Ein Charakteristikum der Phthalocyanine ist das ausgedehnte π -Elektronensystem. Dies ist der Grund dafür, dass die meisten Vertreter dieser Gruppe einen hohen Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen, und die Phthalocyanine intensive Farbstoffe sind. Beim ZnPc ergibt sich die Besonderheit, dass durch die vollständig gefüllte Teilschale (d^{10}) alle Zn3d-Niveaus sehr tief liegen und zum obersten besetzten Molekülorbital (HOMO) nur die Kohlenstoffatome und, in geringem Anteil, die Stickstoffatome beitragen [45][46][47]. Im untersten unbesetzten Zustand (LUMO) verlagert sich die Zustandsdichte etwas von den äußeren Benzolringen weg auf die Stickstoffatome des inneren Rings. Dies zeigen anschaulich Darstellungen der Zustandsdichteverteilung in Abbildung 1.11 (aus Nguyen et. al. [46]).

Es gibt zahlreiche Rechnungen zur energetischen Lage der Molekülorbitale in Phthalocyaninen. Abbildung 1.12 zeigt ein Molekülorbitalschema von ZnPc nach Ricciardi

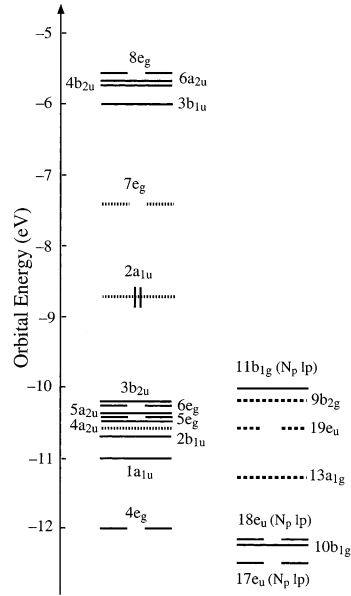


Abbildung 1.12: Schema der Energieniveaus in ZnPc nach Ricciardi et al. [45]. Der oberste besetzte Zustand (HOMO) ist durch die doppelte Besetzung des Orbitals angedeutet.

et. al. [45]. Der oberste besetzte Zustand (HOMO) ist durch die doppelte Besetzung des Orbitals angedeutet. Das energetisch nächsthöhere Orbital ist das LUMO, das bei ZnPc entartet ist. Die Bande im Absorptionsspektrum von ZnPc, zu der hauptsächlich elektronische Übergänge zwischen den Molekülorbitalen $2a_{1u}$ und $7e_g$ gehören, nennt man bei den Phthalocyaninen *Q-Bande* [44]. Sie liegt in Lösung bei 678 nm ([48], in 1-Chloronaphthalen). Die energetisch nächsthöhere Absorptionsbande wird *B-Bande* genannt und liegt bei etwa 300 nm. Spektren isolierter Moleküle sind ebenfalls in der Gasphase oder in einer isolierenden Matrix (Argon bei tiefen Temperaturen) bekannt. Die Werte für die *Q-Bande* liegen hier im gleichen Bereich [45].

In dünnen Filmen zeigen Absorptionsspektren von Phthalocyaninen eine starke Verbreiterung, die beim ZnPc zu einer breiten Absorptionsbande im sichtbaren Bereich führt (Abbildung 1.13 a). Es existieren zwei Modifikationen der strukturellen Anordnung. Die α -Phase wird durch Aufdampfen bei Raumtemperatur erzeugt, die β -Phase durch Aufdampfen bei Temperaturen über 200 °C oder durch eine Temperaturbehandlung einer Schicht in der α -Phase. Die Absorption setzt bei beiden Phasen etwa bei 800 nm ein und reicht bis 550 nm (*Q-Bande*). Charakteristisch ist, dass das Spektrum bei 500 nm nochmals ein Minimum in der Absorbanz aufweist, um dann zu geringeren Wellenlängen wieder anzusteigen (*B-Bande*).

Zur Verbreiterung der *Q-Bande* im Festkörper gibt es mehrere Beiträge (Abbildung 1.13 b). Zum einen wird die Entartung der Molekülorbitale des LUMO durch die Reduzierung der Molekülsymmetrie im Kristall aufgehoben [50]. Zusätzlich erfahren die Übergänge eine weitere Aufspaltung in je zwei Zustände durch die sogenannte Davydov-Aufspaltung (*Davydov splitting*). Die Anregungszustände benachbarter Moleküle koppeln abhängig von der Lage der Moleküle zueinander zu gemeinsamen optischen Zuständen. Das Übergangsdipolmoment der exzitonenischen Zustände wird durch vektorielle Addition der einzelnen Übergangsdipole bestimmt. Die Davydov-Aufspaltung erhält man, wenn die Einheitszelle des Kristalls wie bei ZnPc zwei nicht translationsäquivalente Moleküle enthält. Insgesamt enthält die *Q-Bande* des ZnPc in

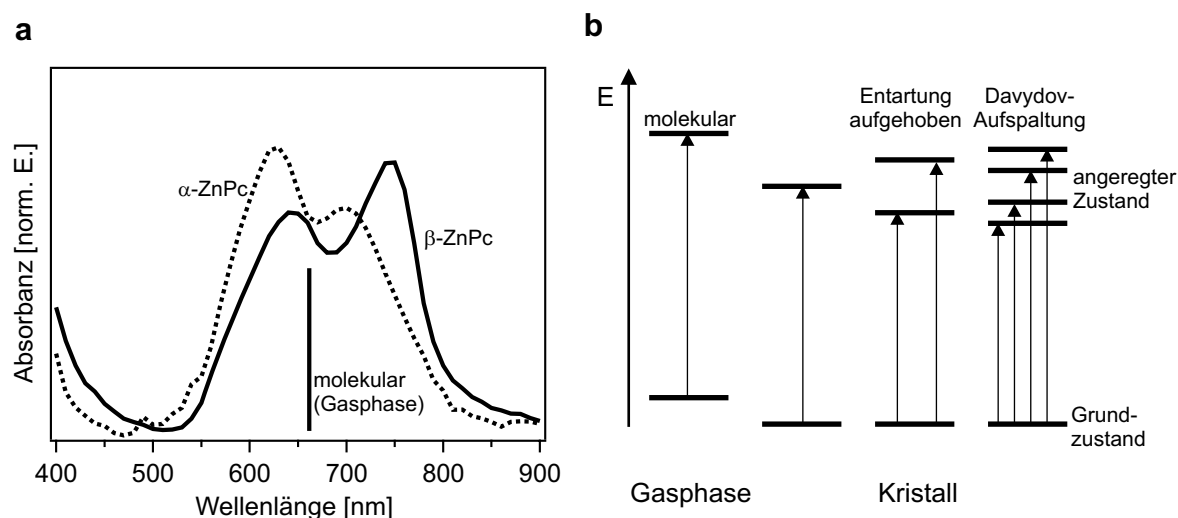


Abbildung 1.13: **a** Absorbanzspektren von ZnPc-Filmen. ZnPc-Schichten existieren in zwei Modifikationen. Zum Vergleich ist das Maximum der Q-Bande (660 nm) aus einem Gasphasenspektrum angedeutet [49]. **b** Energieschema von neutralen Grund- und angeregten Zuständen in ZnPc als Einzelmolekül und im Kristall zur Verdeutlichung der Aufspaltung in der Q-Bande.

Abbildung 1.13 **a** also vier optische Übergänge. Die Spektren sind noch weiter verbreitert, da die Moleküle in einem Realkristall keine äquivalenten Plätze besetzten und aus diesem Grund bei organischen Halbleitern von einer gaussförmigen Zustandsdichteverteilung bei HOMO und LUMO ausgegangen werden kann.

Abbildung 1.14 zeigt die Anordnung der Moleküle in Kristallen von α - und β -ZnPc. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch einen veränderten Kippwinkel gegenüber der b-Achse, wodurch sich die Abstände der Moleküle in dieser Richtung unterscheiden. Die Abstände der Moleküle senkrecht zur Molekülebene sind aber in beiden Modifikationen gleich. Dies führt dazu, dass sich bei benachbarten Moleküle unterschiedliche Molekülteile gegenüberstehen. Dies ist im unteren Teil der Abbildung 1.14 dargestellt, wobei die Blickrichtung senkrecht zur Molekülebene durch Pfeile angegeben ist. Die unterschiedliche Wechselwirkung der Moleküle in der α - und β -Phase kommt in den verschiedenen Absorbanzspektren der zwei Modifikationen zum Ausdruck (Abbildung 1.13).

Die Eigenschaften von ZnPc sind in Tabelle 1.2 anhand ausgesuchter physikalischer Größen zusammengestellt.

Wie in Abb. 1.10 angedeutet, lassen sich 4, 8 oder 16 Wasserstoffatome an den Benzolringen des Zinkphthalocyanins (R) durch andere Liganden substituieren, wie z. B. Halogenatome, Alkylgruppen o. ä. Je nach Wahl der Substituenten kann man auf diese Weise die Moleküle elektronisch beeinflussen. So lässt sich durch Substitution mit 4, 8 oder 16 Fluoratomen das Ionisationspotential der Moleküle graduell erhöhen, ohne die Energielücke wesentlich zu ändern [48, 56]. Dies ist in Abb. 1.15 anhand von PM3-MO-Rechnungen (Programm: HYPERchem [57]) dargestellt. Die Energien von HOMO und LUMO entsprechen dabei dem Ionisationspotential bzw. der Elektronenaffinität freier Moleküle.

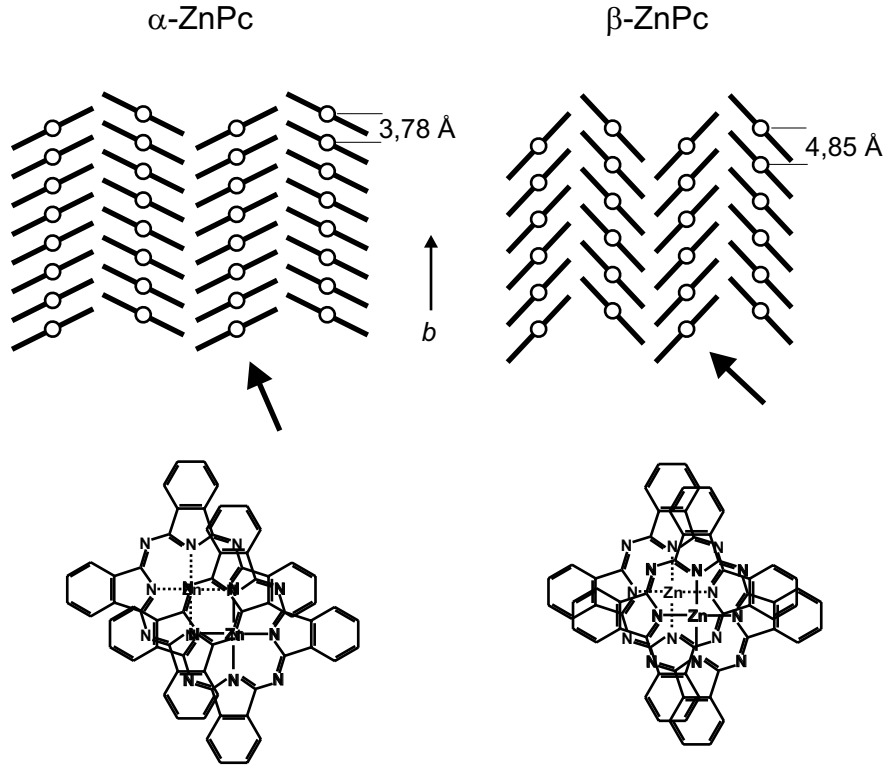


Abbildung 1.14: Molekulare Anordnung der ZnPc-Moleküle in α - und β -ZnPc. Der Unterschied liegt in verschiedenen Kippwinkeln zur b -Achse, wodurch benachbarte Moleküle unterschiedlich aufeinander zu liegen kommen (Pfeil und untere Abbildung). Nach [51] und [52].

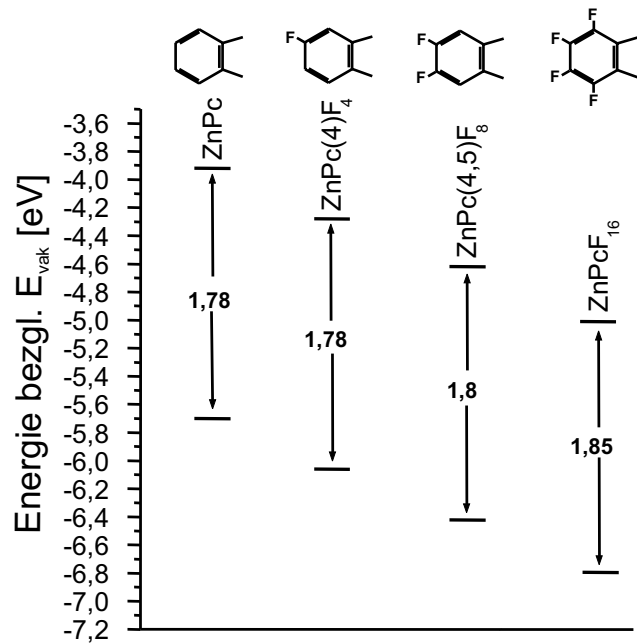
Tabelle 1.2: Wichtige physikalische Größen von ZnPc.

Raumgruppe ^a	P2 ₁ /a
Gitterkonstanten [Å] ^a	a=19,274; b=4,854; c=14,553; $\beta = 120,48^\circ$
Dichte [g/cm ³] ^a	1,62
Optische Energielücke [nm]	
in Lösung ^b	678
α -ZnPc (Max.) ^c	625, 700
β -ZnPc (Max.) ^c	645, 745
Exzitonenbindungsenergie [eV] ^d	0,6
Absorptionskoeffizient von α -ZnPc bei 625 nm [cm ⁻¹] ^e	$1,6 \cdot 10^5$
Dielektrizitätskonstante ε ^f	3-4
Ladungsträgerbeweglichkeit [$\frac{cm^2}{Vs}$] ^g	$10^{-2} - 10^{-3}$

^a Ref. [42] ^b Ref. [48] ^c aus Abbildung 1.13 ^d Ref. [17], Wert für CuPc ^e Ref. [53]

^f Ref. [54] ^g Ref. [55]

Abbildung 1.15: Darstellung des Ionisationspotential und der Elektronenaffinität von Zinkphthalocyaninen mit unterschiedlicher Fluorsubstitution aus PM3-MO Berechnungen [57]. Von Projektpartnern der Universität Bremen.



ZnPc als organischer Halbleiter ist ein vielfach verwendetes Material in der Erforschung organischer Solarzellen [18, 58, 59, 60]. Es eignet sich für Solarzellen nicht nur wegen einer hohen Absorptivität, sondern auch wegen einer für organische Halbleiter hohen Exzitonendiffusionslänge. Trotzdem besteht hier auch das allgemeine Problem organischer Solarzellen, dass die Exzitonendiffusionslänge kleiner als die Absorptionstiefe ist.

Eine weitere Anwendung sind Gassensoren. Hier kommen speziell substituierte Phthalocyanine zum Einsatz [61, 62, 63]. Man verwendet hier den Effekt, dass die Leitfähigkeit der Farbstoffe drastisch durch Wirkung von oxidativen Gasen als Dotierung geändert wird [64] [65].

1.4. Kombination photovoltaischer Eigenschaften in einem Komposit

1.4.1. Beispiele für Hybridsysteme aus der Literatur

Das prominenteste Beispiel für Hybridsysteme sind farbstoffsensibilisierte Solarzellen, die auf Grätzel zurückgehen [10]. Es handelt sich hierbei um elektrochemische Solarzellen, bei denen der anorganische Halbleiter mit einem Farbstoff *sensibilisiert* ist. Das Schema dieser sogenannten Grätzel-Zelle ist in Abbildung 1.16 dargestellt.

Der anorganische Halbleiter, üblicherweise TiO_2 als nanoporöse Matrix, dient als Elektronenleiter. Der Farbstoff, der an die TiO_2 -Oberfläche gebunden ist, dient als Absorber. Eine Iod/Iodid-Lösung wird meist als Elektrolyt verwendet. Nach der Anregung des Moleküls durch Licht wird ein Elektron vom LUMO in das Leitungsband des TiO_2 injiziert und gelangt zur Frontelektrode. Das Loch auf dem HOMO des Farbstoffmoleküls wird über den Elektrolyten abgeführt. Als wichtigster Faktor bei den Zellen mit bis zu 10% Wirkungsgrad hat sich der effiziente Ladungstransfer vom LUMO des Farbstoffs in das Leitungsband des TiO_2 erwiesen [66][67]. Dies wird zurückgeführt auf die starke Anbindung des Farbstoffs an das TiO_2 , die eine sehr schnelle Injektion des Elek-

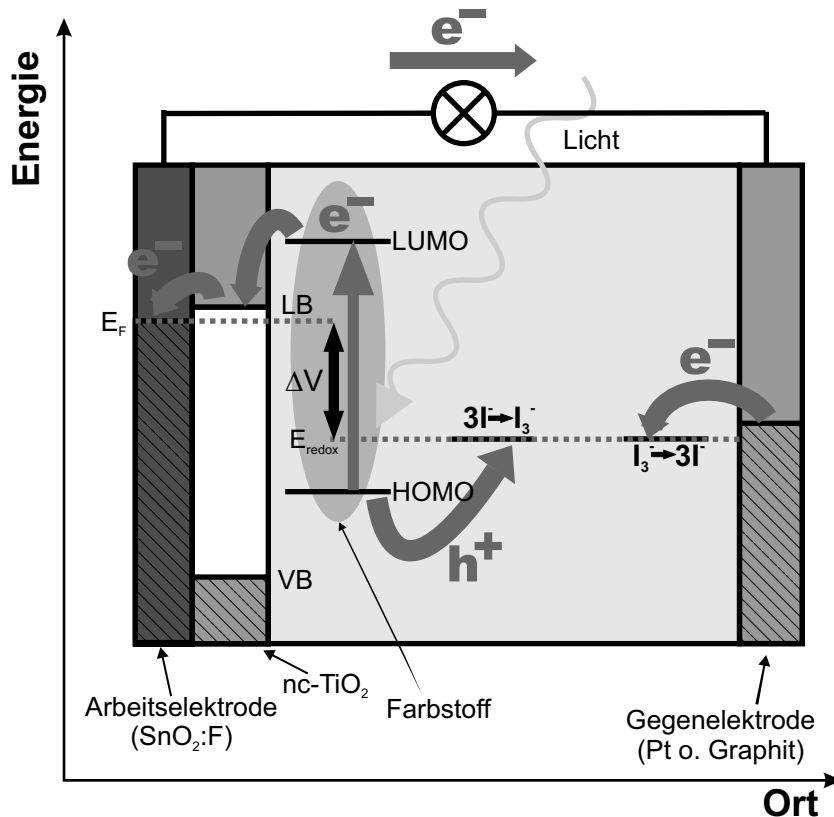


Abbildung 1.16: Schema einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle nach Grätzel. Nach Anregung des Moleküls durch ein Photon wird ein Elektron vom LUMO des Farbstoffmoleküls in das Valenzband des TiO_2 injiziert und gelangt zur Frontelektrode. Das Loch auf dem HOMO des Farbstoffmoleküls wird über den Elektrolyten gelöscht.

1. Silizium-Farbstoff-Hybridsysteme als Komposite

trons vom LUMO des Moleküls in das Leitungsband des TiO_2 ermöglicht (Dauer etwa 100 fs [68]).

Die Stärke des Konzepts, die Anregung der Ladungsträger abzukoppeln vom Ladungsträgertransport, zeigt sich durch den Vergleich mit herkömmlichen elektrochemischen Solarzellen. Hier werden anorganische Halbleiter verwendet, deren Bandlücke an die Funktion der Ladungsträgererzeugung und des Ladungsträgertransport angepasst sind. Dadurch wird aber bei Kontakt mit dem Elektrolyt die Degradation der Solarzellen durch Photokorrosion des Halbleiters begünstigt [69].

Der Einsatz von Phthalocyaninen als sensibilisierender Farbstoff auf TiO_2 [70] scheint ebenfalls ein erfolgversprechender Ansatz zu sein, was eine maximale Quantenausbeute von 45 % zeigt. Durch Verwenden verschiedener Ankergruppen am ZnPc wird die Effizienz des Ladungstransfers entscheidend vom Abstand des Chromophors zum TiO_2 abhängig gemacht. Über eine Herstellungsmethode von farbstoffsensibilisierten ZnO -Schichten, die in nur einem Prozessschritt erfolgt, berichten Yoshida et al. [71][72]. Die Sensibilisierung erfolgt hier mit Eosin oder Tetrasulfonato- ZnPc . Alle bisher angeführten Konzepte erreichen ihre guten Eigenschaften nur unter Einsatz eines flüssigen Elektrolyten, wodurch die Langzeitstabilität der Bauteile leidet und was eine Einkapselung erschwert. Versuche, einen Feststoffelektrolyten wie ionic leitende Polymere zu benutzen, brachten bisher starke Einbußen in der Effizienz [73].

Dass sich auch mit unsubstituierten Phthalocyaninen ein Ladungstransfer auf anorganische Halbleiter erreichen lässt, zeigen Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit von ZnPc/ZnO -Nanokompositen [74], und Schichtsystemen von CuPc/TiO_2 [75] [76] und CuPc/ZnS [77] [78]. Es wird eine bis zu einem Faktor 40 gesteigerte Photoleitfähigkeit gegenüber den Farbstoffschichten beobachtet [76]. Die Schichtsysteme stellen hierbei Komposite dar, die vollständig unter Vakuumbedingungen hergestellt werden können, z. B. durch thermisches Verdampfen.

Kombinationen von Phthalocyaninen mit Silizium untersuchten Yanagi et al. [79] an photovoltaischen Bauteilen mit Schichten von AlPcCl unterschiedlicher Schichtdicke auf Si-Wafern. Sie konnten durch Vergleich von Photostrom und Absorbanz den Übergang von Ladungsträgern von dem Farbstoff auf das Silizium zeigen. Sie fanden allerdings auch heraus, dass die Größe des Photostroms wegen der geringen Leitfähigkeit des AlPcCl von dessen Schichtdicke abhängt. Diese Ergebnisse weisen auf die funktionellen Vorteile einer Kompositstruktur hin, wie sie in dieser Arbeit erstmals synthetisiert werden soll.

1.4.2. Theorie zum Ladungs- und Energietransfer

Durch die Absorption eines Photons durch ein Farbstoffmolekül wird ein angeregter Zustand erzeugt, das Exziton. Der erwünschte Übergang der Ladungsträger oder der Anregungsenergie von dem Farbstoffmolekül auf das Silizium ist im Konzept des Kompositmaterials von großer Bedeutung. Die verschiedenen Möglichkeiten für diesen Übergang sollen im folgenden dargestellt werden.

Grundsätzlich wird zwischen dem Transfer einzelner Ladungsträger oder einem Transfer der Anregungsenergie unterschieden. Die Anregungsenergie kann strahlend oder nicht strahlend transferiert werden. Auf dem Akzeptorsystem entsteht wieder ein Exziton. Der nicht-strahlende oder resonante Energietransfer (*RET*) kann über den Transfer

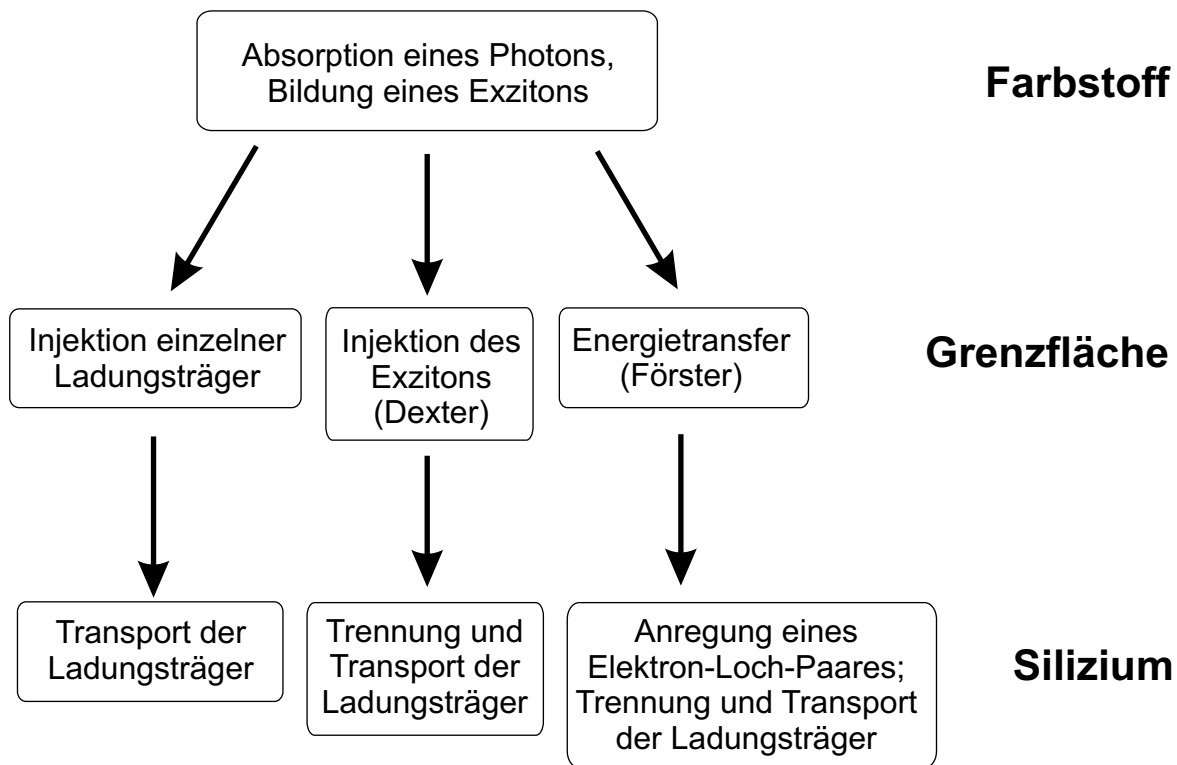


Abbildung 1.17: Möglichkeiten für einen Ladungs- oder Energietransfer von Farbstoffen zum Silizium nach der Bildung eines Exzitons durch Photonenabsorption.

des Elektron-Loch-Paares (*Dexter-Transfer*) oder einen reinen Energietransfer (*Förster-Transfer*) erfolgen. Einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten gibt das Schaubild in Abbildung 1.17. Der strahlende Übergang ist nicht in die Abbildung aufgenommen und wird nicht weiter diskutiert, da in diesem Fall die Absorptionseigenschaften des Siliziums weiterhin die bestimmende Größe wäre und der strahlende Ladungstransfer im Komposit keine Vorteile bringt.

Zur Beschreibung der verschiedenen Möglichkeiten des Energietransfers wird jeweils ein System von zwei Molekülen betrachtet, für das gilt, dass die Anregung auf dem Donator D geschieht und die Energie auf den Akzeptor A übertragen wird. Die Beschreibungen sind dem Buch von Valeur [80] entnommen. Die verschiedenen Arten des Transfers werden dort in Zusammenhang mit dem Löschen der Fluoreszenz von Molekülen in Lösung beschrieben. Die Beschreibungen verwenden als beteiligte Zustände HOMO und LUMO der Moleküle. Die Aussagen zu den Energietransfers werden jeweils auf die energetischen Zustände von Farbstoff und Silizium im Komposit übertragen. Die Donatorzustände stehen im Komposit für HOMO und LUMO des Farbstoffs, die Akzeptorzustände für Valenz- und Leitungsband des Siliziums.

In Abbildung 1.18 ist der Prozess skizziert, bei dem Ladungsträger einzeln injiziert werden. In Abbildung 1.18 **a** geschieht der Übergang eines Elektrons vom angeregten Donator zum Akzeptor über einen reduktiven Elektronentransfer. Das Donatormolekül besitzt nach dem Transfer eine positive Ladung, der Akzeptor eine negative Ladung. In Abbildung 1.18 **b** erfolgt ein oxidativer Lochtransfer zwischen diesen Zuständen. Die

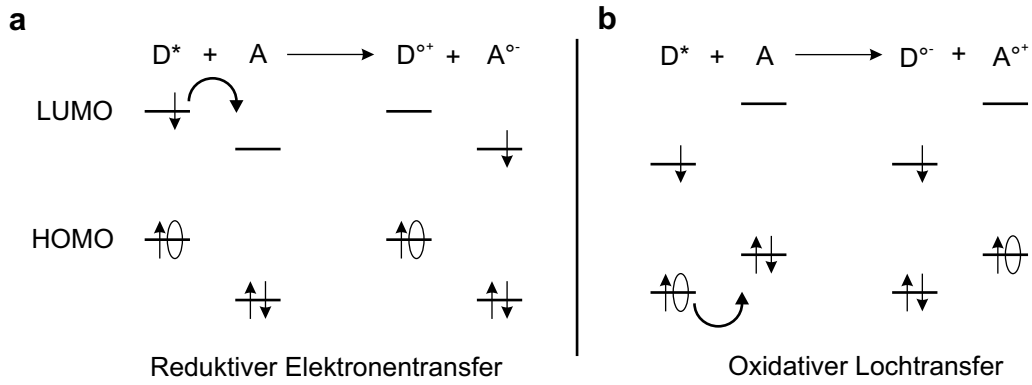


Abbildung 1.18: Reduktiver Elektronentransfer (a) und oxidativer Lochtransfer (b) von einem angeregten Donatormolekül auf das Akzeptormolekül.

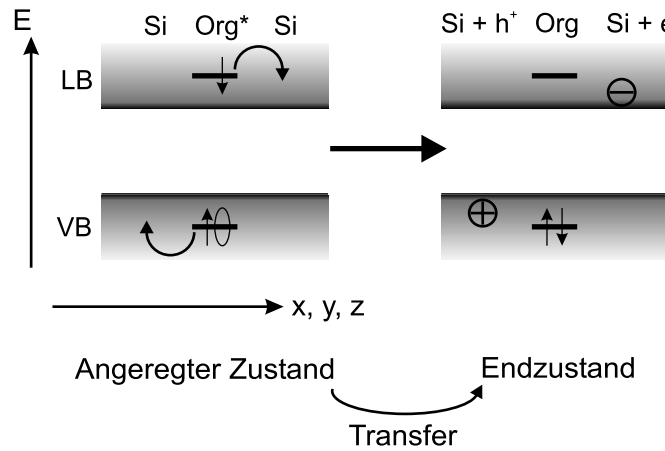


Abbildung 1.19: Transfer der Ladungsträger von elektronischen Zuständen des Farbstoffs in die Bänder des Siliziums durch Trennung des Exzitons und aufeinander folgende Injektion. In der Abbildung erfolgt die Injektion des Elektrons zuerst.

negative Ladung besitzt nun nach dem Transfer das Donatormolekül.

Die Beschreibung der Transferrate k_{ET} eines Donator/Akzeptor-Systems in Lösung erfolgt über die Marcus-Theorie. Sie beruht auf der Annahme, dass eine ET-Reaktion erst stattfindet, wenn der angeregte Donor-Akzeptor-Komplex durch Umlagerung der inneren Kernkoordinaten, sowie Reorganisation der Umgebung (Orientierung der Lösungsmittelmoleküle), die Energie der Gleichgewichtslage des ladungsseparierten Zustands erreicht hat. Die Umlagerung der Kernkoordinaten und die Reorganisation der Umgebung wird ausgedrückt durch die Reorganisationsenergie λ . Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* für die ET-Reaktion lässt sich aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 und der Reorganisationsenergie nach der folgenden Gleichung berechnen [80]:

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda}. \quad (1.4)$$

ΔG^0 berechnet sich aus Redoxpotentialen von Donator und Akzeptor. Die Redoxpotentiale können in elektrochemischen Messungen bestimmt werden.

Für die Transferrate k_{ET} gilt die Arrhenius-Beziehung

$$k_{ET} = Z \cdot \exp\left\{\frac{-\Delta G^*}{RT}\right\}, \quad (1.5)$$

Z bezeichnet die Stoßfrequenz der Moleküle. Aus dieser Beziehung erkennt man, dass die Transferrate maximal wird für $\Delta G^0 = -\lambda$. Die Transferrate wird weiterhin bestimmt durch die vibronische Verbreiterung der Zustände, Einflüsse des Lösungsmittels auf Reorganisationsenergie und ΔG^0 und den Abstand von Donator und Akzeptor. Der Abstand von Donator und Akzeptor beeinflusst die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger.

Die Verhältnisse im Komposit bei der Injektion einzelner Ladungsträger vom Farbstoff in die Siliziummatrix zeigt Abbildung 1.19. Das HOMO des Farbstoffs liegt in dieser Darstellung unterhalb der Valenzbandkante des Siliziums, das LUMO oberhalb der Leitungsbandkante. Nach der Anregung des Moleküls wird einer der Ladungsträger zuerst injiziert, unter der Trennung des Elektron-Loch-Paares. Der zweite Ladungsträger kann nun auch zu einem anderen Ort injiziert werden. Diese Vorgänge entsprechen dem reduktiven Elektronentransfer und oxidativen Lochtransfer zwischen Molekülen.

Für eine Einschätzung des Werts der Transferrate vom Farbstoff zum anorganischen Halbleiter Silizium kommt die Zustandsdichte der Siliziumbänder ins Spiel. Sakata et al. [81] beschreiben die Transferrate eines Elektrons von einem Molekülzustand, der $\Delta E - \lambda$ oberhalb der Leitungsbandkante eines anorganischen Halbleiters liegt, zu einem elektronischen Zustand im Leitungsband mit Energie E , analog zu Gleichung 1.5, indem sie ΔG^0 durch $E - \Delta E$ ersetzen. Unter Annahme eines Verlaufs der Zustandsdichte im Leitungsband mit $E^{1/2}$ ergibt sich eine Transferrate k_{ET} , die proportional zu $\Delta E^{1/2}$ ist:

$$k_{ET} = C(\Delta E - \lambda)^{1/2}. \quad (1.6)$$

Ein entsprechender Ausdruck gilt für den Lochtransfer vom Farbstoff in das Valenzband, wenn man einen symmetrischen Verlauf der Zustandsdichten in Valenz- und Leitungsband annimmt. Die günstigste Lage von HOMO und LUMO zu Leitungs- und Valenzband des Siliziums für die Injektion einzelner Ladungsträger wird aber von der expliziten Bandstruktur bzw. dem Verlauf der Zustandsdichte des Siliziums abhängen.

Der Transfer der Anregungsenergie von einem Donatormolekül auf ein Akzeptormolekül in einem Schritt ist in Abbildung 1.20 dargestellt. Am Übergang sollen zwei Elektronen 1 und 2 beteiligt sein. Für die Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_f der angeregten Zustände vor (*initial state*) und nach (*final state*) dem Transfer schreibt man

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{D*}(1)\Psi_A(2) - \Psi_{D*}(2)\Psi_A(1)) \quad (1.7)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_D(1)\Psi_{A*}(2) - \Psi_D(2)\Psi_{A*}(1)) \quad (1.8)$$

Man erhält daraus das Wechselwirkungs-Matrixelement U , das die Kopplung von Ausgangs- und Endzustand beschreibt, über das Wechselwirkungspotential V :

$$U = \langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle \quad (1.9)$$

$$= \langle \Psi_{D*}(1)\Psi_A(2) | V | \Psi_D(1)\Psi_{A*}(2) \rangle - \langle \Psi_{D*}(1)\Psi_A(2) | V | \Psi_D(2)\Psi_{A*}(1) \rangle. \quad (1.10)$$

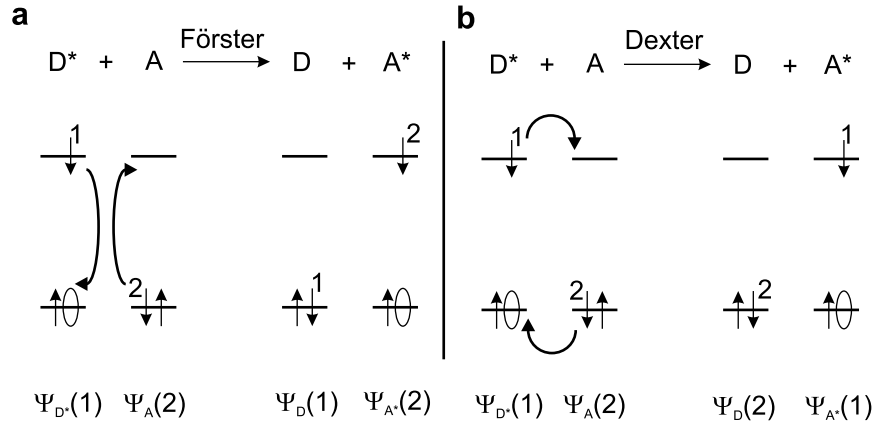


Abbildung 1.20: Transfer der Anregungsenergie von einem angeregten Donator-molekül zu einem Akzeptormolekül über den Förster-Transfer (a) und den Dexter-Transfer (b).

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 1.9 wird als Coulomb-Term bezeichnet, der zweite als Austausch-Term. Der Coulomb-Term sagt aus, dass das angeregte Elektron auf dem Donator in das Orbital des Grundzustands übergeht, und gleichzeitig auf dem Akzeptor ein Elektron in den angeregten Zustand (Abbildung 1.20 a). Diesen strahlungslosen Energietransfer nennt man Förster-Transfer. Die Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente von Donator und Akzeptor kann dann in Dipol-Dipol-Näherung beschrieben werden. Der Förster-Transfer ist wirksam, wenn der Donator-Akzeptor-Abstand größer als die Molekülabmessungen sind. Die langreichweitigen Wechselwirkungen können bis zu 10 nm betragen. Die Orbitale von Donator und Akzeptor überlappen in diesem Fall nicht.

Der Austausch-Term in Gleichung 1.9 sagt aus, dass der Transfer durch einen Elektronenaustausch zwischen Donator und Akzeptor geschieht. Dies ist in Abbildung 1.20 b dargestellt. Man nennt diese Art des Transfers Dexter-Transfer [82]. Der Dexter-Energietransfer erfordert eine starke Überlappung der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände, und beinhaltet eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Die Transferrate fällt exponentiell mit dem Abstand ab.

In Abbildung 1.21 und Abbildung 1.22 ist das Donator/Akzeptor-Konzept auf das Kompositsystem übertragen. In beiden Fällen hat man nach dem Transfer ein Elektron-Loch-Paar im Silizium vorliegen, in welchem die Trennung der Ladungsträger erfolgt. Beim Förster-Transfer wird die Anregungsenergie übertragen, und für die Effizienz des Prozesses ist der spektrale Überlapp zwischen Emission des Moleküls und Absorption des Siliziums entscheidend. Der Dextertransfer hingegen erfordert eine Überlappung der Wellenfunktionen von organischen Zuständen und Siliziumbändern. Hieraus ergibt sich, dass das LUMO des Farbstoffs über dem Leitungsband des Siliziums liegen muss und das HOMO unter dem Valenzband.

Je nach Energietransfermechanismus muss entweder die absolute energetische Lage der involvierten Zustände genau bekannt sein (Elektronen- und Lochtransfer, Dextertransfer) oder die Energiedifferenz. Aus diesem Grund wurden die elektronischen Zustände der Farbstoffmoleküle in Bezug auf die Siliziumbänder mittels Photoelektronenspektroskopie genau vermessen (vgl. Kapitel 6).

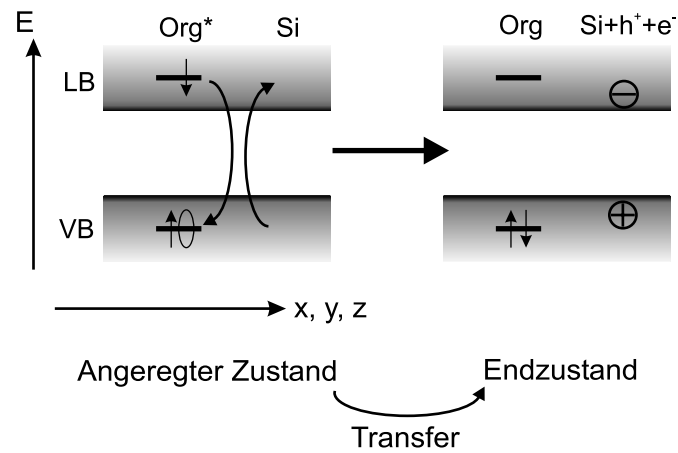


Abbildung 1.21: Transfer der Ladungsträger von elektronischen Zuständen des Farbstoffs in die Bänder des Siliziums durch den Förster-Transfer. Der Transfer geschieht über Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ist ein Energietransfer.

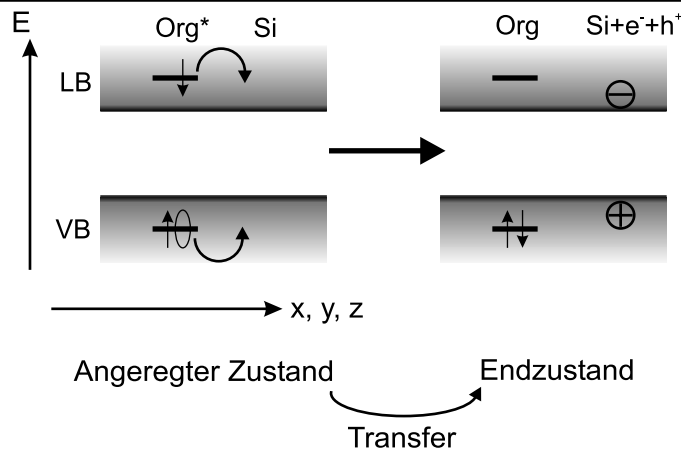


Abbildung 1.22: Transfer der Ladungsträger von elektronischen Zuständen des Farbstoffs in die Bänder des Siliziums durch den Dextertransfer. Der Transfer stellt einen Teilchenprozess dar, d.h. das Exziton wird in das Silizium injiziert.

2. Grenzflächenexperimente an Modellsystemen

Dieses Kapitel stellt Modellexperimente vor, mit denen die elektronische Anpassung von HOMO und LUMO verschiedener Phthalocyanine an das Valenz- bzw. Leitungsband von Silizium untersucht wird. Die elektronische Anpassung gibt einen Hinweis auf die zu erwartende Effizienz des Ladungstransfers des organischen Halbleiters zum Silizium. Zur Bestimmung solcher Energieniveauanpassungen eignen sich Grenzflächenexperimente mit der Photoelektronenspektroskopie. Hierzu wurden Schichten von mit Fluor substituierten Zinkphthalocyaninen auf wasserstoffterminierten Oberflächen von Si(111)-Wafers untersucht. Die in den Kompositen angestrebten Grenzflächen zwischen Farbstoffpartikeln und Siliziummatrix werden auf diese Weise anhand eines zweidimensionalen Systems simuliert. Neben der Erläuterung der Grenzflächenexperimente gibt dieses Kapitel einen theoretischen Überblick über die Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Halbleitern. Dadurch werden die Grundlagen geschaffen, um die theoretisch berechneten Variationen der freien Moleküle in Bezug auf die elektronischen Zustände des Siliziums in Modellschichtsystemen zu überprüfen.

2.1. Die Modellexperimente: Phthalocyanine auf Si(111)

2.1.1. Zweidimensionales Modell

Eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche wurde als ein geeignetes Modellsubstrat ausgesucht, um durch Aufdampfen weniger Monolagen organischer Halbleiter die Bandanpassung im Komposit in einem Grenzflächenexperiment zu simulieren. Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Nachbildung der Grenzflächen im Komposit durch ein Schichtsystem. Die Siliziummatrix des Komposits wird durch einen wasserstoffterminierten Siliziumwafer als Substrat des Grenzflächenexperiments ersetzt. Die organischen Partikel werden durch eine dünne organische Schicht von 1-2 Monolagen simuliert. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die elektronische Anpassung der Zustände von

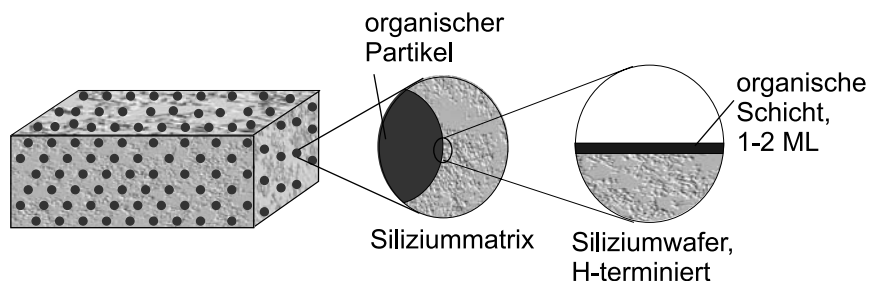


Abbildung 2.1: Modellhafte Nachbildung der Grenzfläche Farbstoff/Silizium im Komposit (links) durch eine dünne Schicht Farbstoff auf einem wasserstoffterminierten Siliziumwafer (rechts).

Farbstoff und Silizium an den Grenzflächen im Komposit und in einem Schichtsystem vergleichbar sind. Die Grenzflächenexperimente ermöglichen die Bestimmung der elektronischen Zustände an der Grenzfläche mit der Photoelektronenspektroskopie. Dazu muss man sehr dünne Schichten verwenden, da die Photoelektronenspektroskopie eine Informationstiefe von nur wenigen Nanometern aufweist.

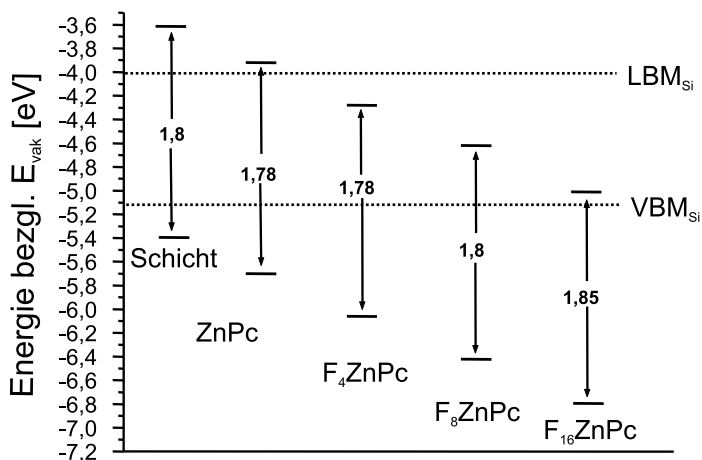
2.2. Aufgabenstellung zu den Grenzflächenexperimenten

Durch den Projektpartner Prof. Wöhrle konnte eine Auswahl an Molekülen mit graduell veränderten elektronischen Eigenschaften in Form der Substitutionsreihe ZnPc, F_4 ZnPc, F_8 ZnPc und F_{16} ZnPc synthetisiert werden. Nach den in Abbildung 1.15 dargestellten Berechnungen erhöht sich die Lage von Elektronenaffinität und Ionisationspotential der Moleküle infolge der Fluorsubstitution um über 1 eV. In Abbildung 2.2 sind diese Daten zusammen mit der Energie von HOMO und LUMO von ZnPc als Schicht (nach [83]) im Vergleich zu den Valenz- und Leitungsbandkanten von Silizium dargestellt. Man sieht, wie sich Elektronenaffinität und Ionisationspotential der Schicht und freier Moleküle unterscheiden.

Es sollte mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie der Frage nachgegangen werden, wie sich die Berechnungen zur Lage von HOMO und LUMO der Moleküle im Experiment (als Schicht organischer Moleküle auf dem wasserstoffterminierten Siliziumsubstrat) widerspiegeln. Insbesondere ist die Lage der am Ladungs- oder Energietransfer beteiligten Orbitale der Farbstoffe zu den Bandkanten des Siliziums an der Grenzfläche von Interesse, wie aus Kapitel 1.4 bei der Darstellung verschiedener Möglichkeiten des Ladungstransfers hervorgeht. Das Ziel dieser Arbeit war zu beurteilen, ob eines dieser Moleküle als besonders geeignet erscheint, in einem Komposit mit Silizium verwendet zu werden.

Die Experimente beinhalteten die Optimierung der Substratpräparation auf die Anforderung der Grenzflächenexperimente und die systematische Untersuchung der Substitutionsreihe. Da mit der Photoelektronenspektroskopie nur besetzte Zustände erfasst werden können, sollten die vollständigen Bandanpassungen der Farbstoff/Silizium-Grenzflächen mit Messungen zur optischen Bandlücke und Literaturdaten ermittelt werden.

Abbildung 2.2: Darstellung des Ionisationspotential und der Elektronenaffinität von Zinkphthalocyaninen mit unterschiedlicher Fluorsubstitution nach Abbildung 1.15, zusammen mit den Daten für ZnPc als Schicht (aus [83]) und den Bandkanten von Silizium.



2.3. Grenzflächen und Oberflächen von Halbleitern

2.3.1. Definition elektronischer Kenngrößen

Die Energielücke in anorganischen Halbleitern bedeutet, dass die Bandstruktur in keine Raumrichtung des Festkörpers intrinsische elektronische Zustände aufweist. In Bandenergiediagrammen wird die Bandstruktur auf die Einzeichnung der Bandkantenextrema reduziert. Sie geben den Potentialverlauf der Bänder in Abhängigkeit des Ortes wieder. Das Bandenergiediagramm eines homogenen Halbleiters, ohne Kontakt zu einem anderen Material oder Oberflächenzustände, zeigt Abbildung 2.3 a. Homogener Halbleiter bedeutet, dass die Ladungsträgerkonzentration keine Funktion des Ortes ist.

Die wichtigen elektronischen Kenngrößen sind neben der Energielücke E_G die Elektronenaffinität χ , das Ionisationspotential I_P und die Austrittsarbeit ϕ . Die Elektronenaffinität ist der Abstand der Leitungsbandunterkante zum Vakuumniveau, das Ionisationspotential der Abstand der Valenzbandoberkante zum Vakuumniveau und die Austrittsarbeit der Abstand von Fermi-niveau und Vakuumniveau. Das Vakuumenergieniveau ist streng genommen nur für die Oberfläche des Halbleiters definiert, wird aber auch im Volumen des Halbleiters im Banddiagramm mit einem festen Abstand zu den Bandkanten eingezeichnet.

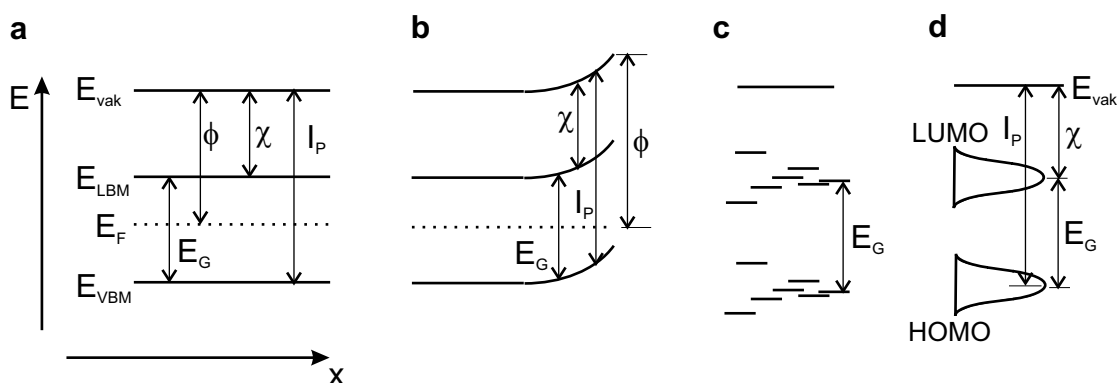


Abbildung 2.3: Oberflächenpotentialverläufe der Bandkanten und elektronische Kenngrößen in **a** einem homogenen Halbleiter **b** einem Halbleiter mit Bandverbiegung an der Oberfläche. **c** Verteilung der elektronischen Zustände von HOMO und LUMO in einem organischen Molekülkristall. **d** Definition der elektronischen Kenngrößen in einem Molekülkristall.

In Abbildung 2.3 **b** ist das Banddiagramm eines inhomogenen Halbleiters gezeigt. Inhomogener Halbleiter bedeutet, dass die Ladungsträgerkonzentration eine Funktion des Ortes ist. Dies kann durch Kontakt mit einem anderen Material oder Oberflächen- und Grenzflächenzustände zustande kommen. Die einzige elektronische Größe, die sich an der Oberfläche ändert, ist die Austrittsarbeit. Die Austrittsarbeit stellt deshalb keine für den Halbleiter charakteristische Größe dar.

In organischen Halbleitern sind die elektronischen Kenngrößen anders zu definieren. Dies wurde teilweise schon in Kapitel 1 angesprochen. Die Entsprechungen in einem organischen Halbleiter zu Valenz- und Leitungsband sind HOMO und LUMO. Man geht davon aus, dass in einem Molekülfestkörper die Zustände von HOMO und LUMO

eine gaussförmige Verteilung aufweisen. Die Zustände, die an einer optischen Anregung beteiligt sind, sind aber jeweils auf dem gleichen Molekül lokalisiert¹ (Abbildung 2.3 c und d), und definieren so die Größe der Energielücke zwischen HOMO und LUMO. Diese Beschreibung der Molekülzustände im Festkörper hat die Konsequenz, dass die Elektronenaffinität und das Ionisationspotential meist über den Abstand von Vakuumniveau zum Einsatz von LUMO und HOMO definiert werden. Die Definition der (optischen) Energielücke wird in der Literatur unterschiedlich gehandhabt. Viele Autoren verwenden wie bei anorganischen Halbleitern die Differenz von Elektronenaffinität und Ionisationspotential. In dieser Arbeit wurde die Verwendung der Differenz der Maxima von HOMO und LUMO zur Beschreibung der Energielücke bevorzugt, und entsprechend die Bezeichnungen Elektronenaffinität und Ionisationspotential für die Differenz zwischen dem Maximum von LUMO bzw. HOMO und dem Vakuumniveau verwendet. Entsprechend wurden Vergleiche von Werten mit Literaturangaben, die sich auf den Einsatz der verbreiterten HOMO- oder LUMO-Zustände beziehen, korrigiert. Es ist hilfreich, bei organischen Halbleitern genau anzugeben, wie man die elektronischen Kenngrößen definiert.

2.3.2. Anorganische Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen

Die Kontaktbildung zweier anorganischer Halbleiter mit den Bandlücken $E_{g,1}$ und $E_{g,2}$ sowie den Elektronenaffinitäten χ_1 und χ_2 ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Abbildung 2.4 a zeigt die Situation vor der Kontaktbildung. Bei der Kontaktbildung besteht zwischen den Halbleitern aufgrund der unterschiedlichen Lage der Fermi-niveaus bezüglich der Vakuumniveaus eine Kontaktpotentialdifferenz.

Die Kontaktbildung der beiden Materialien führt zur Angleichung der Fermi-niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Angleichung kann dadurch geschehen, dass ein Ladungsaustausch über die Grenzfläche stattfindet. In Abbildung 2.4 b findet der Ladungsaustausch durch Übergang von Elektronen von Halbleiter 1 zu Halbleiter 2 statt. Man geht bei der Beschreibung des Ladungsträgeraustausches davon aus, dass die Dotieratome vollständig ionisiert werden (*depletion approximation*). Aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte in Halbleitern bilden sich Randschichten mit einer inhomogenen Ladungsverteilung aus, die die Potentialverläufe im Innern der Halbleiter verändern. Im Banddiagramm macht sich dies durch einen veränderten Verlauf der Bandkanten und des Vakuumniveaus bemerkbar. Man nennt dies die Bandverbiegung. Den Bereich der Bandverbiegung nennt man aufgrund der hier ionisierten Störstellen Raumladungszone. Die Höhe und Breite der Raumladungszone ist abhängig von der Konzentration an Dotieratomen und von der Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Den maximalen Wert der Bandverbiegung nennt man Diffusionsspannung V_{bb} . Die Bandanpassung nach Abbildung 2.4 b folgt der sogenannten Elektronenaffinitätsregel. Diese besagt, dass die Bandanpassung durch die Angleichung der Vakuumniveaus der beiden Kontaktmaterialien bestimmt wird; es stellt eine einfache Näherung dar.

Bei der Kontaktbildung von Halbleiter-Heterostrukturen bilden die Bandkanten an der Grenzfläche Barrieren, die sogenannte Leitungsband- bzw. Valenzbanddiskontinuität ΔE_{LB} bzw. ΔE_{VB} . Nach dem sogenannten Anderson-Modell für Halbleiter-

¹hierbei wird von der Bildung von Frenkel-Exzitonen ausgegangen.

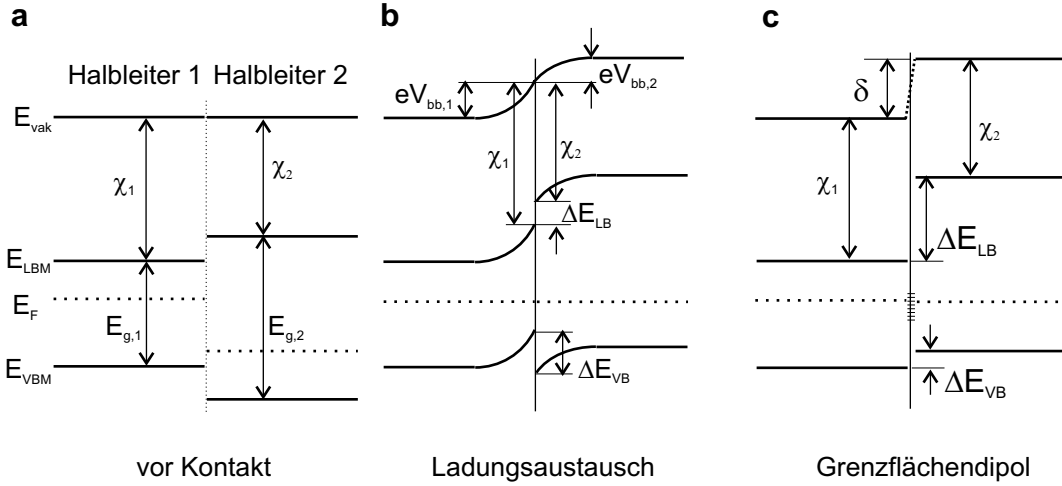


Abbildung 2.4: Ausbildung einer anorganischen Halbleiter-Halbleiter-Grenzfläche. **a** Bandanpassung vor dem Kontakt, **b** Kontaktbildung durch Ladungsaustausch (Anderson-Modell), **c** Kontaktbildung unter Ausbildung eines Grenzflächendipolpotentials.

Heterokontakte sind die Barrieren, im Gegensatz zur Bandverbiegung, unabhängig von der Dotierung eines Halbleiters und es gelten die Beziehungen

$$\Delta E_{LB} = \chi_{HL1} - \chi_{HL2} \quad (2.1)$$

$$\Delta E_{VB} = I_{P,HL2} - I_{P,HL1} \quad (2.2)$$

$$\Delta E_{LB} + \Delta E_{VB} = E_{G,2} - E_{G,1} \quad (2.3)$$

Wenn beide Banddiskontinuitäten ein positives Vorzeichen haben, wie in Abbildung 2.4 **b** gezeigt, spricht man von Bandanpassung vom Typ I, ist ein Vorzeichen negativ, von Bandanpassung vom Typ II.

Die Kontaktpotentialdifferenz zweier Materialien erzeugt nicht notwendigerweise eine Bandverbiegung gleicher Größe, sondern kann auch durch ein Dipolpotential an der Grenzfläche kompensiert werden. In Abbildung 2.4 **c** ist eine Situation dargestellt, in der die Angleichung der Fermi-niveaus vollständig durch die Bildung eines Grenzflächendipols mit dem Dipolpotential δ geschieht. Grenzflächendipole bilden sich durch Ladungstransfer, wenn die Ladungen auf die Grenzfläche (etwa 1 Å) begrenzt bleiben, oder durch Ladungsumverteilungen an der Grenzfläche (struktureller Grenzflächendipol), zum Beispiel durch Ausbildung von chemischen Bindungen an der Grenzfläche. Je mehr die Bandanpassung durch den Grenzflächendipol bestimmt ist, desto weniger ändert sich die Lage des Fermi-niveaus zu den Bandkanten der Halbleiter an der Grenzfläche.

Ein Problem bei der Darstellung der Bandanpassung ist, dass zur Beschreibung der Grenzflächeneigenschaft „Barrierrhöhe“ elektronische Kenngrößen der Halbleiteroberflächen verwendet werden. Es wird dabei nicht berücksichtigt, dass die Materialien vor dem Kontakt an der Oberfläche einen Potentialsprung zum Vakuum hin aufweisen. Die atomare Struktur und damit die Ladungsverteilung an der Oberfläche unterscheidet sich jedoch häufig von denen an einer Grenzfläche. Zum Beispiel können Oberflächen

2. Grenzflächenexperimente an Modellsystemen

spezielle Rekonstruktionen aufweisen, die sich bei Aufbringen eines anderen Materials zurückbilden. Der Grenzflächendipol setzt sich daher zusammen aus der Änderung der Oberflächendipolpotentiale beider Materialien durch die Kontaktbildung und dem eigentlichen Grenzflächenbeitrag. Letzterer entspricht nur dem Grenzflächendipol, wenn die Änderung der Oberflächendipolpotentiale beider Materialien gleich groß ist. Allerdings sind weder die Oberflächendipolpotentiale noch deren Änderung durch die Kontaktbildung experimentell zugänglich, weshalb auf das vereinfachte Modell zurückgegriffen wird.

2.3.3. Oberflächenzustände auf Silizium

Saubere, im UHV präparierte Siliziumoberflächen können in verschiedenen Oberflächenrekonstruktionen vorliegen. Wenn man gedanklich einen Siliziumkristall entlang einer (111)-Netzebene trennt, bleibt an der Oberfläche eine ungesättigte Bindung (*dangling bond*) pro Siliziumatom bestehen. Die Konzentration ungesättigter Bindungen beträgt $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei realen Oberflächen ist es energetisch günstiger, wenn neue Bindungen zwischen benachbarten Siliziumoberflächenatomen entstehen, womit eine Umordnung dieser Oberflächenatome einhergeht. Dies nennt man Rekonstruktion der Oberfläche. Auf der Oberfläche gespaltener Silizium(111)-Kristalle bei Zimmertemperatur erhält man die Si(111)2x1-Rekonstruktion, bei erhöhten Temperaturen bildet sich die 7x7-Rekonstruktion [84]. Verbunden mit diesen Rekonstruktionen ändern sich die elektronischen Oberflächenzustände in der Bandlücke des Siliziums.

In Abbildung 2.5 ist der Oberflächenbereich von n-dotiertem Silizium dargestellt. Die Oberflächenzustände stellen eine Kontaktphase dar, zu der ein Ladungsaustausch mit dem Siliziumvolumen stattfinden kann. Die Richtung des Ladungstransfers wird bestimmt durch die Lage des Ferminiveaus des Siliziums im Volumen zum sogenannten Ladungsneutralitätsniveau an der Oberfläche. Das Ladungsneutralitätsniveau E_{CNL} bezeichnet die Energie, bei der die Oberflächenzustände bei der Besetzung mit Elektronen keine Ladung tragen. Da das gesamte System elektrisch neutral sein muss, gilt für den Ladungstransfer vom Volumen zu den Oberflächenzuständen:

$$Q_{RLZ} + Q_{OF} = 0. \quad (2.4)$$

Liegt das Ferminiveau im Innern des Halbleiters höher als E_{CNL} , werden Elektronen zu den Oberflächenzuständen transportiert. An der Randschicht des Halbleiters entsteht also eine Bandverbiegung mit einer positiven Raumladung.

Der Abstand Δ des Ferminiveaus vom Ladungsneutralitätsniveau hängt u.a. ab von der Oberflächenzustandsdichte, der Dotierung des Halbleiters und der Dielektrizitätskonstante in der Oberflächenschicht. Die Lage des Ladungsneutralitätsniveau selbst hängt von der Oberflächenbandstruktur des Halbleiters ab. Ab einer Konzentration an Oberflächenzuständen von 10^{13} bis $10^{14} \text{ 1/eV}\cdot\text{cm}^2$ stimmt das Ferminiveau praktisch mit dem Ladungsneutralitätsniveau überein. Man spricht dann von einer *gepinnten Oberfläche* oder von *Fermilevel-Pinning*. Bei Si(111)-Oberflächen liegt die Konzentration an Oberflächenzuständen in dieser Größenordnung und an der Oberfläche ist die Lage des Ferminiveaus in der Mitte der Bandlücke gegeben. Bei der Si 7x7-Oberfläche liegt das Ferminiveau z.B. 0,63 eV über dem Valenzbandmaximum. Die Bandlücken-zustände können zu verstärkten Ladungsträgerrekombinationen an einer Grenzfläche

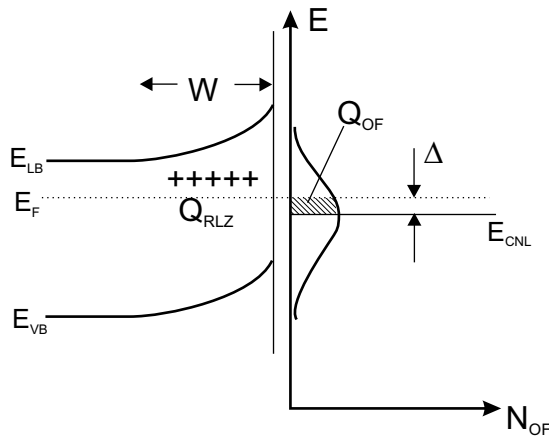


Abbildung 2.5: Erläuterung des Ladungsneutralitätsniveaus der Oberflächenzustände in n-Si. Der Ladungsaustausch zwischen Volumen und Oberfläche führt zu einer Bandverbiegung im Silizium.

führen und somit die elektronischen Eigenschaften eines Bauteils wesentlich bestimmen. Durch Kontaktbildung mit Metallen unterschiedlicher Austrittsarbeit lässt sich gut beobachten, ob ein Halbleiter zu *Fermi-level-Pinning* neigt. Stark kovalent gebundene Halbleiter wie z.B. Si zeigen diesen Effekt besonders stark.

2.3.4. Wasserstoffterminiertes Silizium

Man hat die Möglichkeit, die Rekonstruktion an der Siliziumoberfläche durch Absättigung der freistehenden Bindungen (*dangling bonds*) zu verhindern bzw. zurückzubilden. Dies gelingt beispielsweise mit der sogenannten Wasserstoffterminierung, bei der jedes Siliziumoberflächenatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist. Die so ausgebildete Oberfläche nennt man 1x1:H-rekonstruiert. Man erhält eine chemisch passivierte Oberfläche, die auch an Luft für mehrere Minuten stabil ist. Eine ideale Terminierung führt dazu, dass die Bandlückenzustände vollständig beseitigt werden. Dies ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Abbildung 2.6 a zeigt die Oberflächenbandstruktur von Si 1x1:H. Im Bereich der Bandlücke des Volumens sind keine Oberflächenzustände vorhanden. Das Molekülorbitalschema in Abbildung 2.6 b zeigt, dass die bindenden Zustände der Si-H-Bindung unterhalb des Valenzbandmaximums und die antibindenden Zustände oberhalb des Leitungsbandminimums liegen. Die Zustände befinden sich damit außerhalb der fundamentalen Bandlücke von Silizium und ein *Fermi-level-Pinning* wird verhindert.

Mit der Wasserstoffterminierung soll die Oberflächenzustandsdichte im Bereich der Bandlücke so weit verringert werden, dass keine Bandverbiegung mehr vorliegt. Um aber das *Fermi-level-Pinning* überhaupt signifikant zu reduzieren, wird (abhängig von der Dotierung) eine Oberflächenzustandsdichte von $\leq 10^{12} \text{ 1/eV}\cdot\text{cm}^2$ benötigt. Dies bedeutet, dass nur etwa jedes tausendste Siliziumatom an der Oberfläche zu einem Oberflächenzustand beitragen darf. In Experimenten lässt sich die Oberflächenzustandsdichte nur unter sehr hohem Aufwand so weit verringern, dass hier ein spürbarer Effekt erzielt wird.

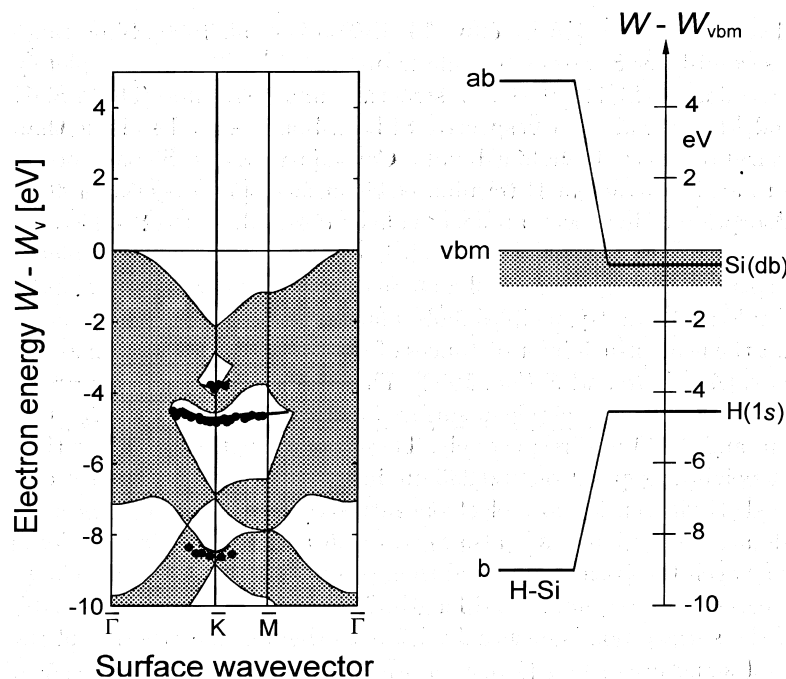


Abbildung 2.6: Elektronische Struktur der Si 1x1:H-Oberfläche: **a** Oberflächenbandstruktur entlang der Hauptsymmetrierichtungen der Oberflächen-Brillouinzone. Die Projektion der Volumenbandstruktur ist grau hinterlegt. **b** Molekülorbitalschema der Si-H-Bindung. Aus [85].

2.3.5. Organisch/anorganische Halbleitergrenzflächen

In der Diskussion von Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Halbleitern ist es sinnvoll, zwischen Schichten organischer Halbleiter und Adsorbaten zu unterscheiden.

Durch Chemisorption von organischen Molekülen auf anorganischen Halbleitern wird versucht, eine Oberflächenmodifizierung der elektronischen Eigenschaften der anorganischen Halbleiter zu erreichen (*molecular engineering*). Ein potentiell Einsatzgebiet sind Sensoren [86]. Die Modifikation der Bandanpassung soll durch die Beseitigung der Oberflächenzustände auf den anorganischen Halbleitern [87][88] oder Änderung der Elektronenaffinität erreicht werden [89][90].

Das Aufbringen der Moleküle kann einen Ladungstransfer bewirken oder kann die Ursache für eine zusätzliche strukturelle Dipolschicht sein, die durch eine Ladungsverschiebung direkt an der Grenzfläche zustande kommt. In Abbildung 2.7 sind schematisch die Ladungsverteilungen in einem organischen Molekül und einem anorganischen Festkörper beim Ladungstransfer und bei der Ausbildung einer Dipolschicht dargestellt.

Der Ladungstransfer kann in beide Richtungen erfolgen, je nachdem, wie die elektronischen Zustände der Farbstoff zum Fermi-niveau des Metalls liegen (Abbildung 2.7 **a**). Der Grenzflächendipol kann bewirkt werden durch einen Bildladungseffekt (**b**), Umordnung der Atome auf der Oberfläche (**c**), eine chemische Reaktion (**d**), die Bildung von Grenzflächenzuständen (**e**) und die Orientierung eines permanenten Dipols im Molekül (**f**). Die besondere Einsatzmöglichkeit organischer Moleküle liegt darin, dass sich ihre

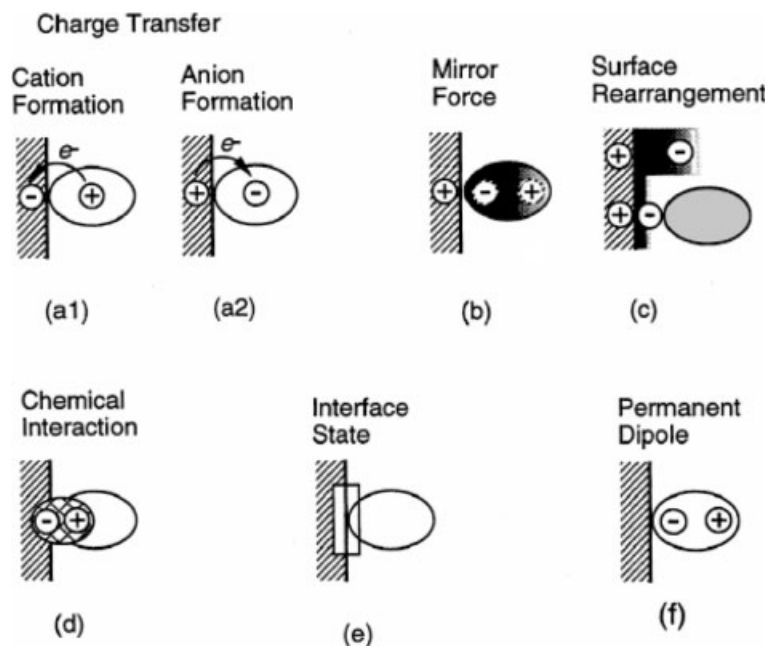


Abbildung 2.7: Mögliche Ladungsverteilungen in einem organischen Molekül auf einem anorganischen Festkörper durch Ladungstransfer oder Ausbildung einer Dipolschicht. **a** Ladungstransfer über die Grenzfläche **b** Bildladungseffekt **c** Umordnung auf der Oberfläche **d** starke chemische Wechselwirkung **e** Grenzflächenzustände **f** permanenter Dipol auf dem Molekül. Aus [86].

elektronischen Eigenschaften durch Austausch funktioneller Gruppen verändern lassen, ohne die Anbindung an den anorganischen Halbleiter zu beeinflussen. In diesem Zusammenhang sei die Veröffentlichung von Ashkenasy et al. erwähnt [90]. Sie zeigen die Reduzierung der Bandverbiegung von n-CdTe, die durch Oberflächenzustände zustande kommt, bei Adsorption verschiedener Dicarbonsäure-Derivate. Die Reduzierung der Bandverbiegung im CdTe hängt ab von der energetischen Lage des LUMO der organischen Moleküle zu den Oberflächenzuständen des CdTe. In der Veröffentlichung wird ebenfalls die direkte Veränderung der Elektronenaffinität (ohne Änderung der Bandverbiegung) an der Oberfläche verschiedener Halbleiter durch Anbindung von organischen Molekülen mit unterschiedlichen permanenten Dipolmomenten beschrieben.

In anorganisch/organischen Bauteilen wie organischen Leuchtdioden sind die elektronischen Anpassungen von anorganischem Festkörper zu organischen Schichten mit mehr als einer Lage von Interesse. Ein Grenzflächendipol bei Experimenten mit aufgetragenen organischen Schichten gilt schon bei einer Bedeckung von einer Monolage als vollständig ausgebildet, da die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Lagen des Farbstoffs nur sehr schwach ist und Ladungsumverteilungen nur in der ersten Schicht zu erwarten sind.

Kontrovers diskutiert wird, ob es auch in organischen Schichten analog zu anorganischen Halbleitern zu einer Bandverbiegung kommen kann. Der Terminus Bandverbiegung ist hier nicht im Sinne des Bändermodells der Halbleiterphysik zu verstehen, sondern meint den Potentialverlauf von Molekülzuständen in Abhängigkeit des Abstandes von der Grenzfläche. Es gibt experimentelle Ergebnisse, die auf eine Bandverbiegung

hinweisen. Schlaf et al. [91] finden in XPS- und UPS-Messungen an Farbstoff-Farbstoff-Kontakten, dass sich die Energieniveaus in der Weise verschieben, wie es auch in anorganischen Halbleitern bei Ausbildung einer Bandverbiegung zu erwarten ist. Das gleiche Ergebnis erhalten sie in Experimenten des organischen Halbleiters PTCDA auf dem anorganischen Halbleiter SnS_2 [92].

In großem Umfang sind Metall-Farbstoff-Grenzflächen in Hinblick auf ihre Bandanpassung untersucht. In diesem Fall sind Effekte nahe der Grenzfläche und im Volumen der Farbstoffe zu unterscheiden. Häufig wird nahe der Grenzfläche zum Metall (z. B. bis ca. 2 nm [93]) eine starke Verschiebung der Energieniveaus festgestellt. Wie in Kapitel 1 erwähnt, geht jede Ladung auf einem Molekül mit einer Polarisationsenergie einher, die die Energie der elektronischen Zustände verändert. Die Größe der Polarisationsenergie ist abhängig vom umgebenden Medium. Man findet also für Ladungen im Volumen des Materials, an der Oberfläche oder an der Grenzfläche zu Metallen oder Halbleitern verschiedene Energien für die Energieniveaus in organischen Halbleitern. Die Ladung auf den Molekülen wird in unterschiedlichem Maße abgeschirmt. Dieser Effekt wird als *screening* bezeichnet. Er wird in photoelektronenspektroskopischen Messungen beobachtet, da hierbei ionisierte Moleküle spektroskopiert werden (siehe Kapitel 4). Es handelt sich aber nicht ausschließlich um einen messtechnischen Effekt, sondern er muss auch bei der Betrachtung der Energiezustände ionisierter Moleküle berücksichtigt werden, wie z.B. beim elektrischen Transport in Molekülkristallen. In Experimenten an Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Halbleitern werden keine Verschiebungen der Energieniveaus von Farbstoffmolekülen festgestellt [94][95][96]. Begründet wird dies mit den ähnlichen Dielektrizitätskonstanten von anorganischen und organischen Halbleitern im Vergleich zu Metallen, wodurch die Abschirmung der Ladungen zu vernachlässigen ist.

Interessanter in Bezug auf die Bandverbiegung sind größere Schichtdicken, in denen die Effekte der Abschirmung durch das Substrat zu vernachlässigen sind. Auch hier wird häufig eine Verschiebung der Energieniveaus festgestellt, mit einem geringeren Betrag als an der Grenzfläche [97][93]. Auch hier sind Polarisationseffekte nicht auszuschließen, da die Bandverbiegung an immer noch relativ dünnen Schichten beobachtet wird. Gründe hierfür könnten sein, dass sich die Kristallstruktur des Volumens erst bei größeren Schichtdicken ausbildet, oder dass Polarisationseffekte durch die Oberfläche bestehen.

Die Frage der Bandverbiegung in organischen Halbleitern ist zusammenfassend gesagt noch nicht vollständig geklärt. Vielfach lassen sich Verschiebungen der Energieniveaus in photoelektronenspektroskopischen Messungen, die in anorganischen Halbleitern auf eine Bandverbiegung hindeuten, bei organischen Halbleitern auch mit Polarisationseffekten erklären.

Teil II.

Experimente und Messmethoden

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel wird zunächst der experimentelle Aufbau zur Herstellung von Siliziumschichten und Silizium/Farbstoff-Kompositen beschrieben. Als Verfahren zur Siliziumabscheidung wurde die sogenannte *Hot Wire Chemical Vapor Deposition* (HWCVD, Chemische Gasphasenabscheidung unter Aktivierung der Prekursoren an einem glühenden Draht) gewählt. Die Farbstoffe wurden thermisch verdampft. Das Einbringen organischer Moleküle während des CVD-Prozesses stellt ein bisher nicht bekanntes Verfahren dar. Die Konsequenz für den Aufbau der Depositionsanlage bestand darin, neben der Auslegung der Anlagenkomponenten auf die Abscheidung mikrokristallinen Siliziums die Möglichkeiten zu einem Koverdampfen von Farbstoffen zu berücksichtigen und in dieser Hinsicht weiter zu entwickeln.

Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit den Messmethoden, die zur Charakterisierung der Schichten verwendet wurden, Ramanspektroskopie und Optische Transmissionsspektroskopie. Die Ramanspektroskopie ermöglicht die Unterscheidung von amorphem und mikrokristallinem Silizium und eine Abschätzung der Kristallinität sowie die strukturelle Charakterisierung der Farbstoffmoleküle. Die Optische Transmissionsspektroskopie dient der Kontrolle des Absorptionsverhaltens der Farbstoffe im Komposit.

3.1. Präparation

Das CVD-Verfahren ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem ein oder mehrere gasförmige oder flüchtige Edukte (Prekursoren) auf einem Substrat chemisch umgesetzt werden und zu einem kontinuierlichen Schichtwachstum eines Feststoffs führen. Die chemische Reaktion kann z. B. auf einem heißen Substrat erfolgen. Bei der HWCVD werden die Reaktionsgase aktiviert, indem sie an einem heißen Draht zersetzt werden und eine Reihe von Folgeprodukten in Form von Molekülen und Molekülradikalen bilden. Dadurch kann die Substrattemperatur abgesenkt werden. Mit der HWCVD werden neben Siliziumschichten beispielsweise auch Diamantschichten hergestellt.

Die Grundlage des präparativen Teils der Arbeit stellte der Aufbau einer Depositionskammer zur Herstellung von Siliziumschichten mit dem HWCVD-Verfahren dar. Dieses Verfahren erfüllt die Voraussetzungen, die an den späteren Einbau von organischen Molekülen wie ZnPc gestellt werden. Zum einen handelt es sich um ein kontinuierliches Verfahren. Weiterhin hat es gegenüber anderen Prozessen wie der thermischen CVD oder Laser-aktivierten CVD den Vorteil der geringeren Substrattemperatur. Schließlich enthält es weniger reaktive Teilchen als im Plasma-CVD-Verfahren.

Da der in der HWCVD verwendete glühende Draht eine mögliche Quelle zur Zersetzung der Farbstoffmoleküle darstellt, wurde neben dem üblicherweise in der Literatur beschriebenen offenen Aufbau ein sogenannter *Remote*-Aufbau eingesetzt, bei dem der

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

glühende Draht durch eine gekühlte Abschirmung von der Depositionskammer abgetrennt wird. Da dieser Aufbau in Hinblick auf die Reaktionen in der Gasphase und an der Substratoberfläche eine entscheidende Veränderung darstellt, wird hierauf gesondert hingewiesen.

3.1.1. Siliziumschichten mit dem Hot Wire-CVD-Verfahren

Aufbau der Depositionskammer

Die HWCVD-Anlage lässt sich aufteilen in Gasversorgung, Depositionseinheit und Abgasableitung sowie Steuer- und Regelkreise. Der prinzipielle Aufbau dieser Anlage ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Die Gasversorgung umfasst explosionsgeschützte Sicherheitszellen, in denen die Prozessgase Silan (Reinheit 5.0) und Wasserstoff (Reinheit 6.0) sowie Stickstoff als Spülgas untergebracht sind. Über Flaschendruckminderer und Leitungsdruckminderer werden die Gase auf Verwendungsdruck entspannt. Eine Gaswarnanlage mit Sensoren für H_2 und SiH_4 wurden als Sicherheitsmaßnahmen installiert.

Die Reaktionsgase H_2 und SiH_4 werden in einer Mischkammer zusammengeführt, die der Depositionskammer vorgeschaltet ist. Das Verhältnis der Gasflüsse ist über zwei Massenflussregler einstellbar. Die Depositionsanlage besteht aus einer UHV-Kammer, die über eine Turbomolekularpumpe und eine Drehschieberpumpe gepumpt wird. Als Betriebsöl für die Drehschieberpumpe wurde Perfluorpolyether verwendet, der ein reaktionsträges Medium gegenüber Silan im Abgas darstellt. Der Basisdruck in der Depositionskammer beträgt 10^{-7} bis 10^{-8} mbar. Das Gasgemisch strömt von unten über eine thermische Radikalquelle ein. Der Aufbau der Radikalquelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die Radikalquelle dient der Zersetzung der Prekursormoleküle. Die Stromzuleitungen für das Filament sind aus Kupfer gefertigt, um eine verlustfreie Stromzuführung zu gewährleisten. Als Filament wurde Tantaldraht der Stärke 0,5 mm verwendet. Unter dem Einfluss von Silan bei hohen Temperaturen neigt der Tantaldraht zur Silizidbildung und als Folge davon zur Versprödung. Spannungen, etwa durch das Festschrauben, können zum vorzeitigen Bruch des Drahtes führen. Zur Vermeidung dieser Spannungen wurde der Draht mit Tantalfedern festgeklemmt. Der Reaktionsraum wird von einem wassergekühlten Kupfertubus umgeben, der sich mit Kupfersegmenten von 1 bis 5 cm Länge verlängern lässt. Diese Vorrichtung dient der Abschirmung des heißen Drahtes zur Seite. Zusätzlich lässt sich eine Lochblende vor dem Filament anbringen. Ein UHV-Fenster am unteren Ende der Radikalquelle ermöglicht die Temperaturmessung des Filaments mit einem Pyrometer. Die Messung des Prozessgasdrucks in der Radikalquelle erfolgt in der Nähe des Gaseinlasses wahlweise durch eine Pirani- oder eine kapazitive Druckmessröhre.

Der Aufbau Radikalquelle-Substrathalter/-heizung ist vertikal angeordnet. Der Substrathalter ist im Abstand zum Filament verstellbar und gewährleistet die Probenübergabe von einer Schleusenkammer. Die Substratheizung besteht aus einem in einen Kupferblock eingelassenen Mantelheizleiter zum Schutz des Heizdrahtes vor den Prozessgasen. Die Substrattemperatur wurde auf ein Referenzthermoelement kalibriert, das in die Substratheizung eingelassen ist.

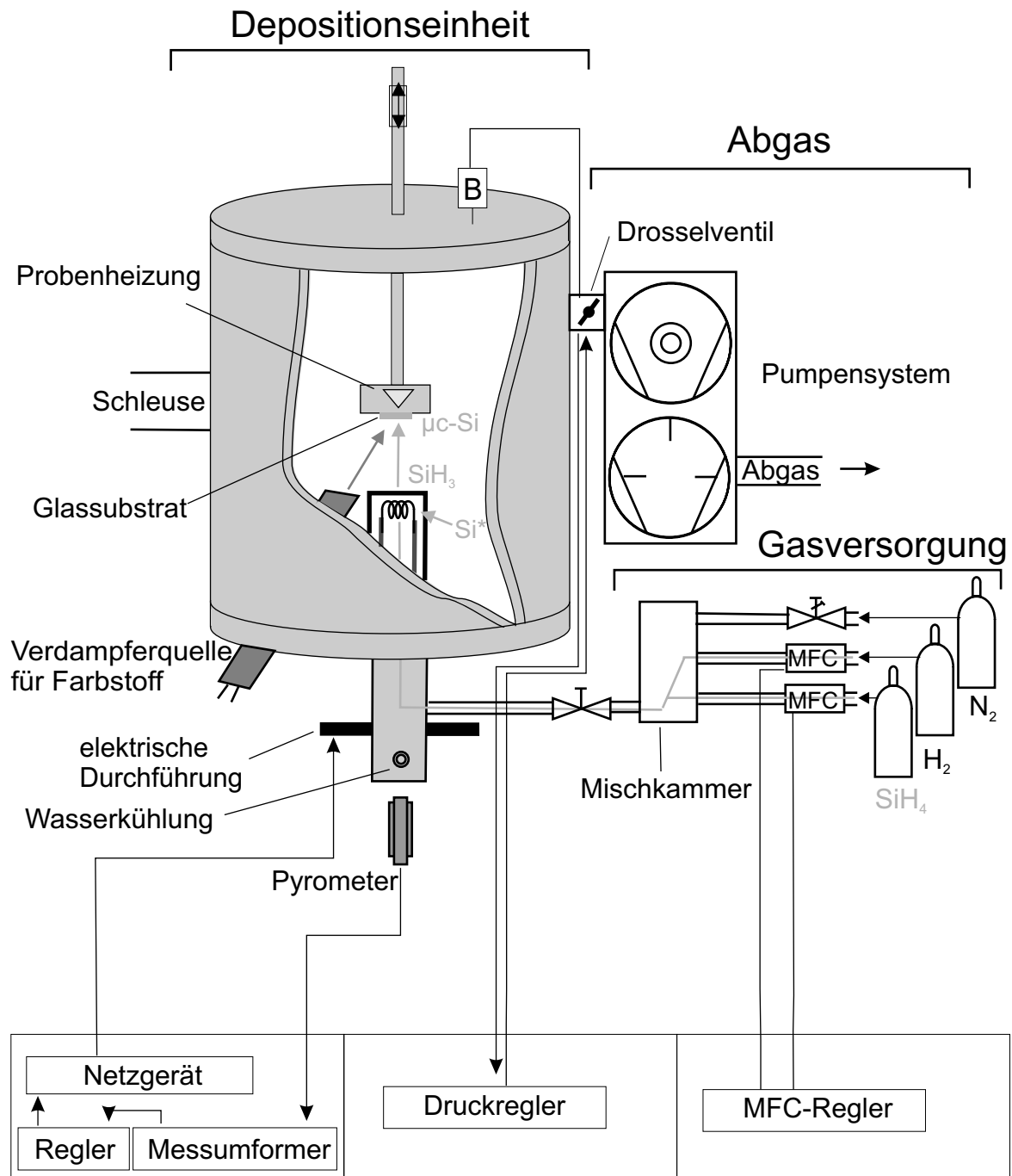


Abbildung 3.1: Skizze der Anlage zur Siliziumdeposition. Die Anlage ist eingeteilt in Gasversorgung, Depositionseinheit und Abgasableitung. Weiterhin wurden drei Regelkreise zur Stabilisierung der Prozesses eingerichtet. Die Abkürzung B steht für eine Kapazitive Druckmessröhre, MFC für die Gasflußregler.

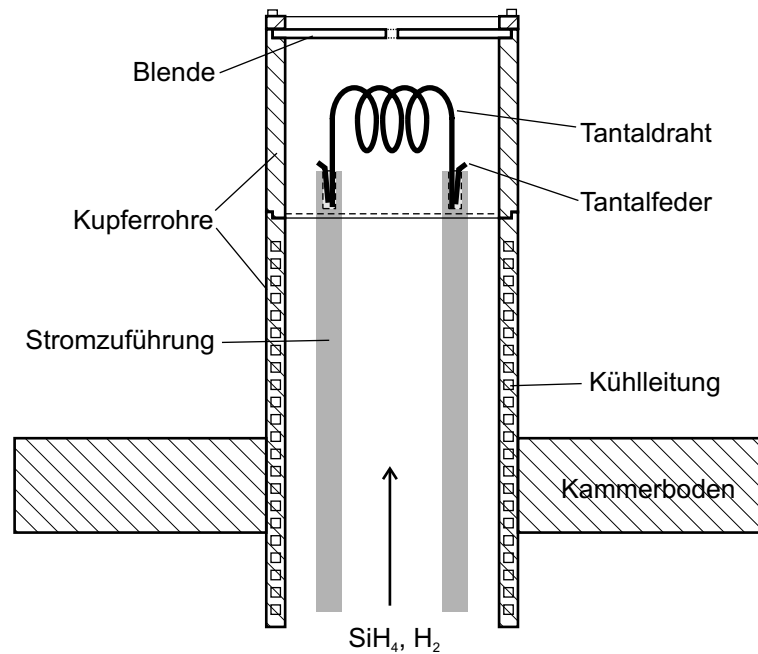


Abbildung 3.2: Skizze der thermischen Radikalquelle zur Zersetzung der Prekursor-Moleküle.

Zur Einstellung und Aufrechterhaltung der Prozessparameter wurden drei Regelkreise eingerichtet. Die Problematik bestand darin, eine stabile und reproduzierbare Prozessführung zu gewährleisten, ohne während des Prozesses manuell eingreifen zu müssen. Die Regelkreise betreffen konstante Gasflüsse und -konzentrationen, einen konstanten Prozessdruck und eine konstante Filamenttemperatur. Die Gasflüsse und damit die Silankonzentration geben die Gasflussregler vor. Der Kammerdruck wird mit einer kapazitiven Druckmessröhre (Baratron der Fa. MKS) gemessen und lässt sich über ein Drosselventil einstellen und nachregeln. Somit kann der Kammerdruck unabhängig von den Gasflüssen (auf höhere Drücke) eingestellt werden.

Die Temperatur des Filaments wird während des Prozesses durch Silizidbildung kontinuierlich verändert. Eine konstante Temperatur kann durch Nachregeln der Leistungsaufnahme des Drahtes erreicht werden. Hierzu wurde die Temperatur des Filaments mit einem Quotientenpyrometer der Fa. IMPAC gemessen und mit einem EUROtherm-Regler kontrolliert und nachgeregelt.

In Tabelle 3.1 sind die zur Abscheidung von Silizium wichtigen Parameter und die apparative Lösung zu deren Einstellung zusammengefasst.

Um die Depositionskammer vor Kontaminationen zu schützen und einen raschen Probenwechsel zu ermöglichen, wurden die Proben über eine Schleuse in das UHV-System eingebracht. Die Depositionskammer wurde somit nur belüftet, wenn das Filament ausgewechselt oder die Farbstoffquelle neu befüllt wurde.

Die Silizium-Depositionsanlage wurde als freistehende Anlage konzipiert und erlaubt keine *in situ* Messungen der abgeschiedenen Schichten. Um Messungen mit Photoelektronenspektroskopie zu ermöglichen, wurde eine fahrbare UHV-Transportkammer gebaut. Damit wurden die Proben nach der Deposition in ein Integriertes System eingebracht. Die Aufrechterhaltung des Vakuums in der Transportkammer wurde durch

Tabelle 3.1: Parameter und apparative Lösungen für den Abscheidungsprozesses von Silizium.

Parameter	Apparative Lösung
Filament	Tantal-Wendel, Durchmesser 0,5 mm, Befestigung durch Klemmen mit Tantalblech
Gasgemisch	Gasflussregler
Prozessdruck	Messung: Kapazitive Druckmessröhre Regelung: Drosselventil
Abstand Substrat-Filament	z-Lineartransfer 2-12 cm
Substrattemperatur	In Kupferblock eingelassener Mantelheizleiter und Referenzthermoelement;
Temperatur des Filaments	Quotientenpyrometer 900 bis 2500 °C;

eine batteriebetriebene Ionengetterpumpe gewährleistet. In der Transportkammer ließen sich ohne zusätzliches Ausheizen Drücke von etwa 10^{-8} mbar realisieren, was im Bereich des Basisdrucks der Depositionskammer liegt. Das Beispiel einer mikrokristallinen Siliziumprobe, die mit der Transportkammer von der Depositionsanlage zur Messanlage transportiert wurde, zeigt Abbildung 3.3. Die O1s und C1s-Emissionslinien, die auf Kontaminationen hindeuten, sind mit Pfeilen angedeutet. Sie liegen im Bereich des Untergrundrauschens und belegen die Verwendbarkeit der Transportkammer zur Überführung von Proben von der Depositionsanlage zur Messanlage.

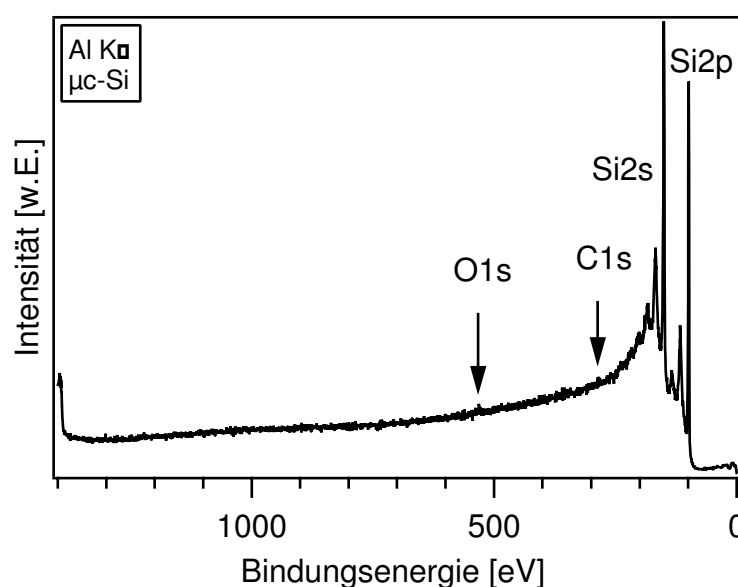


Abbildung 3.3: XP-Spektrum einer mikrokristallinen Siliziumschicht, die mittels einer Transportkammer von der Depositionskammer zum UHV-Messsystem überführt wurde.

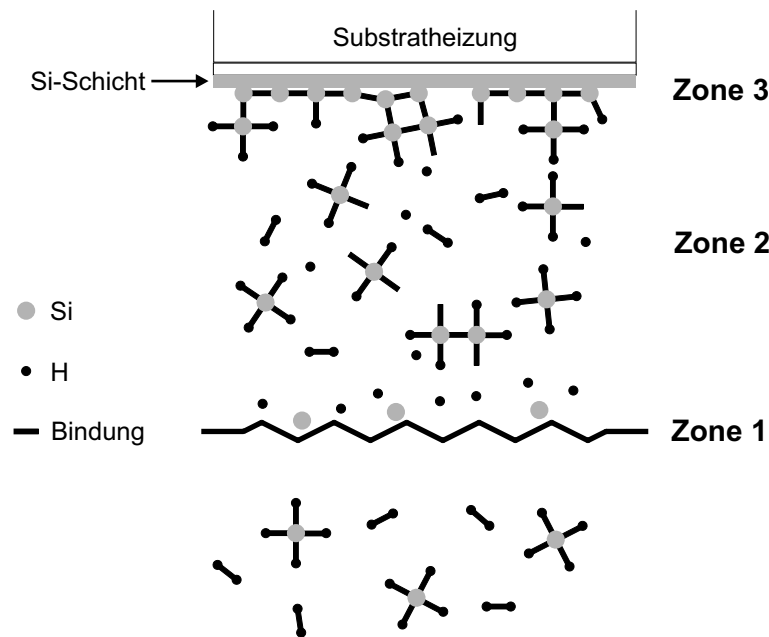


Abbildung 3.4: Zersetzung und Reaktionen der Gasmoleküle bei der HWCVD. Die Abläufe lassen sich in die drei Zonen Zersetzung der Moleküle am Filament, Bildung der Wachstumsspezies im Reaktionsraum und Bildung der Siliziumschicht auf dem Substrat einteilen.

Prinzip der Hot Wire-CVD

Die prinzipiellen Abläufe bei der Abscheidung von Siliziumschichten mit einem HWCVD-Prozess im offenen Aufbau zeigt Abbildung 3.4. Man kann den Reaktionsraum in drei Zonen einteilen: Zone 1 mit der Pyrolyse der Moleküle am Filament, Zone 2 mit den Reaktionen in der Gasphase und Zone 3 mit der Bildung der Schicht auf dem Substrat.

Als Prekursor für die Abscheidung von Siliziumschichten wird meist Silan verwendet, mit unterschiedlichen Verdünnungen (wenige Prozent) in Wasserstoff. Die Silanmoleküle werden an der Oberfläche der heißen Drähte aus Wolfram, Tantal, Graphit u. a. ab einer Temperatur von 1700 K unter Abspaltung aller vier H-Atome zersetzt [98] und desorbieren als Si- und Wasserstoffradikale. Da man von einer katalytischen Wirkung der Drahtmaterialien ausgeht [99], wird das Verfahren auch häufig Cat-CVD genannt. Eine Konkurrenzreaktion zur Desorption der Siliziumradikale ist die Silizidbildung des Drahtmetalls. Es wurde festgestellt, dass bei Tantal die Siliziumkonzentration in oberflächennahen Bereichen des Metalls nach einiger Zeit eine Sättigung erreicht, während sie bei Wolfram stetig zunimmt [100]. Dies kann zur Bildung einer flüssigen Phase und schließlich zum Versagen des Filaments führen.

Die weiteren Reaktionen der gebildeten Radikale sind vom Prozessgasdruck abhängig (Zone 2). Bei einem Druck kleiner als 0,5 Pa wird die mittlere freie Weglänge der Gasspezies größer als der Abstand von Filament zu Substrat, und die Silizium- und Wasserstoffradikale erreichen die Substratoberfläche ohne oder mit wenigen Stößen. Bei höheren Drücken reagieren die Siliziumradikale mit Silan nach den Reaktionsgleichun-

gen [101]



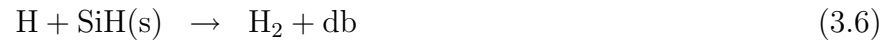
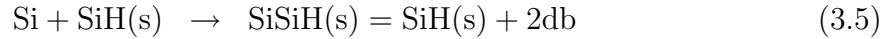
Die Bildung von HSiSiH_3 ist die einzige exotherme Reaktion und energetisch bevorzugt [102][103][98]. Es ist allerdings nicht stabil und reagiert zum Beispiel zu H_2SiSiH_2 durch Isomerisierung [98].

Die Wasserstoffradikale reagieren mit SiH_4 ebenfalls zu SiH_3 :



Die SiH_3 -Radikale reagieren nicht mit SiH_4 . Die einzige Gasphasenreaktion ist die Reaktion zweier SiH_3 -Radikale zu Si_2H_6 . Fasst man die Gasphasenreaktionen zusammen, sind die hauptsächlich gebildeten Spezies SiH_3 , Si_2H_6 , Si_3H_6 und H_2SiSiH_2 [29][101].

Als wichtigste Radikale für das Filmwachstum werden die Si-, SiH_3 - und Si_2H_4 -Radikale angesehen [101], abhängig vom Depositionsdruck und der Filamenttemperatur (Zone 3). SiH_3 -Radikale weisen eine höhere Mobilität an der Oberfläche auf, allerdings ist auch der Haftkoeffizient geringer als bei den anderen Radikalen. Man geht davon aus, dass der größte Teil der Oberfläche mit Wasserstoff passiviert ist [104][105]. Entscheidend für das Schichtwachstum ist das Wechselspiel von Passivierung und Entstehung von ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*) durch Reaktionen an der Oberfläche. Die Reaktionen lassen sich in 5 Gleichungen zusammenfassen:



Die Bezeichnung (s) bezeichnet ein Radikal, dass an die Oberfläche gebunden ist, db bezeichnet eine ungesättigte Bindung. Die ersten beiden Gleichungen beziehen sich auf Reaktionen von Si- und H-Radikalen mit der wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche. Sie führen zur Entstehung von ungesättigten Bindungen, die Ausgangspunkt für die Bildung von Si-Si-Bindungen sein können, wenn ungesättigte Bindungen auf benachbarten Atomen vorliegen, oder die Ausgangspunkt für die Anbindung eines SiH_3 -Radikals sein können.

Die Gleichungen 3.5 bis 3.9 sagen noch nichts über die Art des Schichtwachstums aus, ob amorph oder mikrokristallin. Hier kommt eine wichtige Eigenschaft der Wasserstoffradikale hinzu. Sie haben die Möglichkeit, das amorphe Silizium stärker zu ätzen als den kristallinen Anteil. Dies liegt daran, dass die schwächeren Bindungen im amorphen Silizium leichter durch Wasserstoffradikale aufgebrochen werden können. Durch Aufbrechen der Netzwerke können stabilere Si-Si-Bindungen entstehen, oder Siliziumatome können aus den amorphen Netzwerken ganz herausgelöst werden und als SiH_4

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

desorbieren. Es liegt ein dynamischer Prozess vor, bei dem ein erhöhter Wasserstoffanteil im Reaktionsgasgemisch zu einem erhöhten kristallinen Anteil im mikrokristallinen Silizium führt.

In Abbildung 1.8 wurde der schematische Aufbau einer mikrokristallinen Schicht gezeigt. Morphologisch ist eine Unterteilung von mikrokristallinen Schichten nach folgenden Kriterien sinnvoll [106][107]: (i) ein überwiegender Anteil amorpher Matrix mit eingebetteten kleinen Körnern, (ii) ein größerer Anteil von amorphem Material zwischen den Säulen, mit kleineren Körnern, und (iii) kolumnares Wachstum kristalliner Anteile über die gesamte Schichtdicke, wobei die kristallinen Säulen mehrere Körner enthalten. Den Übergang von amorphem zu kristallinem Wachstum bewirkt beispielsweise die Verwendung einer höheren Verdünnung des Silans im Prozessgas mit Wasserstoff [108][109][110]. Wie oben ausgeführt, wird der amorphe Anteil verstärkt abgeätzt. Dieser Prozess wirkt der Wachstumsrate der Schicht entgegen. Je höher der Wasserstoffanteil, desto geringer die amorphe Inkubationsschicht und die Dichte an kristallinen Keimen. Dagegen nimmt die Tendenz zu, dass Hohlräume gebildet werden. In Bezug auf die Kodeposition des Farbstoffs kann eine gewisse Hohlraumbildung oder starke Rauigkeit vorteilhaft sein, um Farbstoffpartikel in die Siliziummatrix einzubauen.

Eine geringere Substrattemperatur verschiebt den Übergang von amorphem zu kristallinem Wachstum zu geringeren Silankonzentrationen [108]. Das gleiche gilt für einen geringeren Prozessgasdruck [111][112][110].

Herstellung der Siliziumschichten

Die Herstellung mikrokristalliner Siliziumschichten wurde abgestimmt auf die geplante Kodeposition der Farbstoffe. Man kann einige generelle Aussagen machen, wie die Prozessparameter die Kristallinität beeinflussen. Dies ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Ein erhöhter Silangehalt erhöht die Wachstumsrate der Schichten, was die Bedeutung der Ätzrate durch Wasserstoffradikale herabsetzt. Der amorphe Anteil erhöht sich und damit verringert sich die Kristallinität der Schichten. Ein geringerer Prozessgasdruck hingegen erhöht die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und setzt somit die Gasphasenreaktionen und die Bildung der wichtigen Wachstumsspezies SiH_3 herab. Eine erniedrigte Substrattemperatur verringert die Mobilität der Radikale auf der Siliziumoberfläche. Schließlich ist die häufig beobachtete Zunahme der Kristallinität mit geringerem Abstand des HW zum Substrat vermutlich auf die Erhöhung der Substrattemperatur bei offenem Aufbau zurückzuführen.

In der Tabelle wurde die Veränderung der Parameter so gewählt, dass sie einer späteren Deposition des Farbstoffs zu Gute kommt. So erleichtert eine geringere Substrattemperatur die Haftung der Farbstoffmoleküle, ein geringer Prozessgasdruck verhindert Stöße der Farbstoffmoleküle mit den Gasmolekülen und Radikalen und ein größerer Abstand von Filament zu Substrat erleichtert aus geometrischen Gründen den Einbau einer Verdampferquelle. Weniger einsichtig sind die Verhältnisse beim Silangehalt. Mit höherem Silangehalt ist ein schnelleres Schichtwachstum zu erwarten, was den Einschluss des Farbstoffs erleichtert. Allerdings bilden sich bei geringen Silangehalten vermehrt Hohlräume, was den Einschluß von organischen Clustern erleichtern könnte. Man sieht, dass die Tendenz zu geringerer Kristallinität geht, wenn man die Prozessparameter auf den Einbau des Farbstoffs abstimmen will.

Tabelle 3.2: Abhängigkeit der Kristallinität der Siliziumschichten von verschiedenen Depositionsparametern.

Parameter	erhöht/ erniedrigt	Tendenz Kristallinität
Silangehalt	↑	↓
Prozessgasdruck	↓	↓
Substrattemperatur	↓	↓
Abstand HW zu Substrat	↑	↓

Verwendung des *Remote*-Aufbaus

Zusätzlich zu den in Tabelle 3.1 aufgeführten Parametern ist noch die Verwendung einer Blende vor dem Filament zu betrachten. Sie wurde verwendet, um den glühenden Draht von der Depositionskammer abzuschirmen und eine Wechselwirkung der Farbstoffmoleküle mit dem heißen Draht zu verhindern. Der Einsatz einer Lochblende im HWCVD-Prozess stellt eine entscheidende Modifizierung des Aufbaus dar. Durch diesen *Remote*-Aufbau wird der Reaktionsraum um das Filament von der Depositionskammer getrennt. Es wird ein Druckunterschied zwischen Reaktionsraum und Depositionsraum erzeugt, der ein bis zwei Größenordnungen umfassen kann, je nach Größe der Lochblende. Im Reaktionsraum entstehen die für die Bildung der Siliziumschicht wichtigen SiH_3 -Radikale und Wasserstoffradikale. Treten die Moleküle und Molekülradikale durch die Blendenöffnung, erreichen sie idealerweise ohne Stöße die Substratoberfläche. Durch die Blendenöffnung und den Druckunterschied wird der Gasstrom auf die Probe gerichtet. Dies war aus konzentrischen Interferenzringen auf den Schichten ersichtlich, die durch die Schichtdickenverteilung zustande kamen.

3.1.2. Silizium-Farbstoff-Hybride

Um die Herstellung von Kompositen aus Silizium und organischem Halbleiter zu realisieren, wurde eine thermische Verdampferquelle (Knudsenzelle) in die Vakuumkammer eingebaut. Diese wurde möglichst nahe neben die Siliziumquelle positioniert (Abb. 3.5), um eine homogene Schichtdickenverteilung zu gewährleisten. Die Kupferabschirmung der Radikalquelle verhindert dabei den direkten Einfluss des heißen Drahtes auf die Farbstoffquelle. Die Quellen wurden so angeordnet, dass vor den Quellenöffnungen noch Abschirmblenden zur Unterbrechung der Deposition platziert werden konnten.

Die Kombination von Silizium und Farbstoff erfolgte auf zwei verschiedene Arten: Zum einen durch gleichzeitigen Betrieb der Quellen, im weiteren kodelponiertes Komposit genannt, zum anderen durch abwechselnden Betrieb der Quellen, also sequentielles Komposit.

Das Vorgehen bei der Kodelposition ist in Abbildung 3.5 links dargestellt. Silizium- und Farbstoffquelle werden gleichzeitig betrieben, d.h. nach einer Aufheizphase der Quellen und des Substrates werden die beiden Abschirmblenden gleichzeitig geöffnet. Bei der sequentiellen Deposition wurde mehrere Male zwischen Silizium- und Farbstoffdeposition hin- und hergeschaltet, um ein sequentielles Komposit zu erhalten. Die Depositionen wurden jeweils mit den Abschirmblenden unterbrochen. Die Farbstoffquelle

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

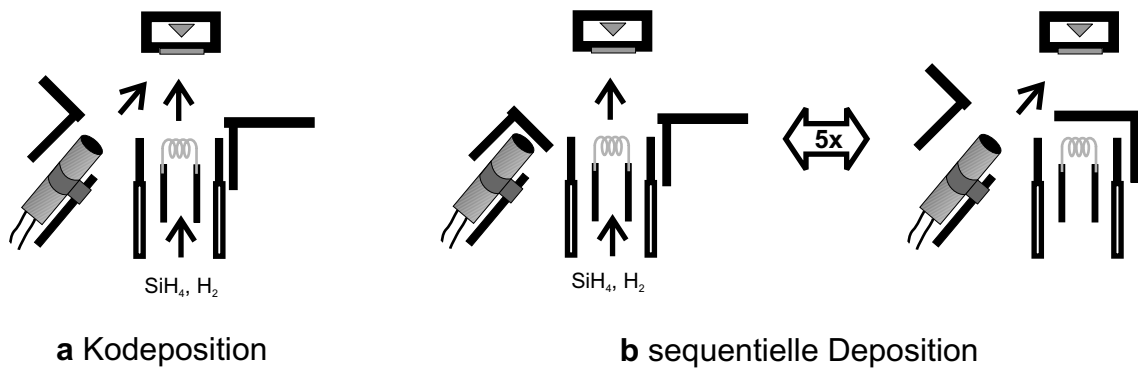


Abbildung 3.5: Anordnung der Depositionsquellen zur Herstellung der Komposite. Die Komposite wurden kodeponiert oder sequentiell hergestellt.

wurde wie bei der Kodeposition ständig betrieben. Während der Siliziumdeposition wurde die Temperatur der Farbstoffquelle durch das Prozessgas um etwa 80°C herabgesetzt und so die Verdampfung von Farbstoffmolekülen verhindert. Der Gasstrom hingegen wurde nach jeder Siliziumdeposition unterbrochen. Die Schichtabscheidung wurde jeweils mit einer Siliziumschicht begonnen und auch beendet.

3.2. Messmethoden

Die Messmethoden, die im Zusammenhang mit strukturellen Untersuchungen der Siliziumschichten und der Komposite eingesetzt wurden, sind die Ramanspektroskopie, die optische Transmissionsspektroskopie und die Photoelektronenspektroskopie (PES). Da mit der PES die Grenzflächenexperimente durchgeführt wurden, wird sie dort behandelt (s. Kapitel 4).

3.2.1. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie dient der Strukturaufklärung von organischen und anorganischen Substanzen in flüssiger Phase sowie der Spektroskopie von Phononen und anderen Quasiteilchen wie Plasmonen in Festkörpern. In dieser Arbeit wurde sie zum einen eingesetzt, weil sich damit amorphes von kristallinem Silizium unterscheiden lässt, und sich damit Aussagen über die Kristallinität von Silizium treffen lassen. Zum anderen konnte sie zur Identifizierung der eingesetzten Farbstoffe verwendet werden, und es sollte eine eventuelle Zersetzung bei der Herstellung der Komposite detektiert werden.

Der Raman-Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen durch Abgabe oder Aufnahme von Schwingungsenergie von Molekülen oder Kristallen. Monochromatisches Licht kann dadurch nach Streuung an einer Probe frequenzverschobene Linien aufweisen, deren energetische Differenz zur eingestrahlten Frequenz Übergänge zwischen Schwingungszuständen des Materials wiedergibt. Dies ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Abbildung zeigt zwei elektronische Energieniveaus v und v' mit den Schwingungsniveaus. Elastische Streuung nennt man Rayleigh-Streuung. Geht die inelastische Streuung mit einem Energieverlust der Photonen einher, spricht man von Stokes-Ramanstreuung, bei Energiegewinn von Anti-Stokes-Ramanstreuung. Zur Mate-

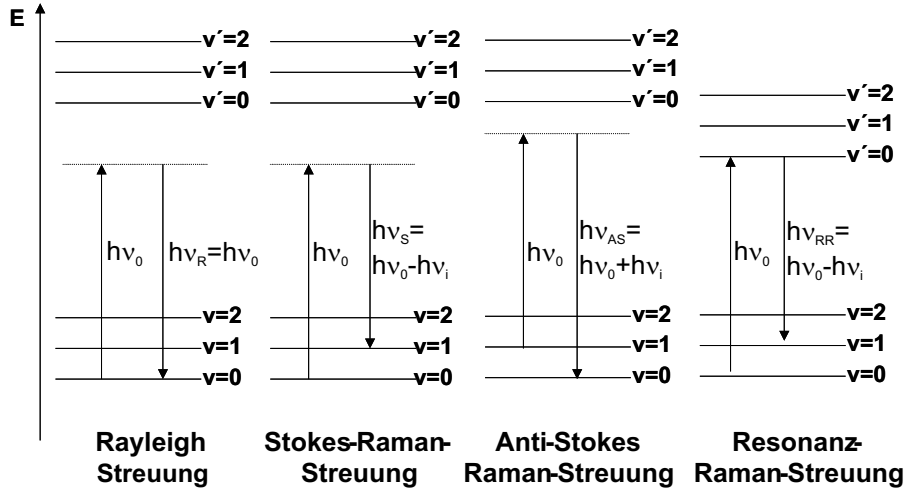


Abbildung 3.6: Energetische Übergänge bei der Ramanspektroskopie. Die Energieänderung der Photonen entspricht vibronischen Übergängen. Die elastische Streuung nennt man Rayleigh-Streuung, bei Energieverlust spricht man von Stokes-Ramanlinien, bei Energiegewinn von Anti-Stokes-Ramanlinien. Ein Spezialfall sind resonanzverstärkte Linien, bei denen zusätzlich elektronische Übergänge beteiligt sind.

rialcharakterisierung werden normalerweise die Stokes-Ramanlinien verwendet, da diese eine höhere Intensität als Anti-Stokes-Ramanlinien aufweisen. Ein Spezialfall ist die resonante Ramanstreuung, bei der die Anregungsenergie der Energie eines elektronischen Übergangs entspricht.

Bei der Ramanspektroskopie wird die spektrale Abhängigkeit der gestreuten Strahlung gemessen und als Differenz zur monochromatischen Anregungsenergie dargestellt. Nur ein Anteil von 10^{-8} der eingestrahnten Intensität wird inelastisch gestreut, weshalb als intensive Lichtquelle ein Laser verwendet wird. Die Intensität der Ramanlinien hängt von der Frequenz ω der Anregungsstrahlung und bei der Spektroskopie von Molekülen von deren Polarisierbarkeit α mit $\alpha^2 \omega^4$ ab. Entspricht die Frequenz der Anregungsstrahlung einem elektronischen Übergang, können zwei Effekte auftreten. Es kann durch Absorption eines Photons zu einer optischen Anregung kommen. Erfolgt der Zerfall des angeregten Zustands unter Emission eines Photons, kann in den Ramanspektren ein zusätzlicher Fluoreszenzuntergrund auftauchen. Im Extremfall überlagert die Fluoreszenz die Ramanspektren so stark, dass die Ramansignale nicht auswertbar sind. Entspricht die Frequenz der Anregungsstrahlung einem elektronischen Übergang, kann sie aber auch resonant gestreut werden. Die Resonanz der Anregungswellenlänge mit einem elektronischen Übergang erhöht die Polarisierbarkeit eines Moleküls sehr stark, weshalb mit der Resonanten Ramanspektroskopie die Intensität von Ramanlinien um ein Vielfaches gesteigert werden kann. Resonanz und Absorption/Emission unterscheiden sich in der Lebensdauer des angeregten Zustand und in der zeitlichen Kohärenz.

In Abbildung 3.7 ist ein Ramanspektrum eines Silizium(111)-Wafers und die Phononendispersion von Silizium gezeigt. Die stärkste Bande erscheint im Spektrum bei 520 cm^{-1} . Aufgrund der kubischen Symmetrie des Siliziums sind die Phononenzweige

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

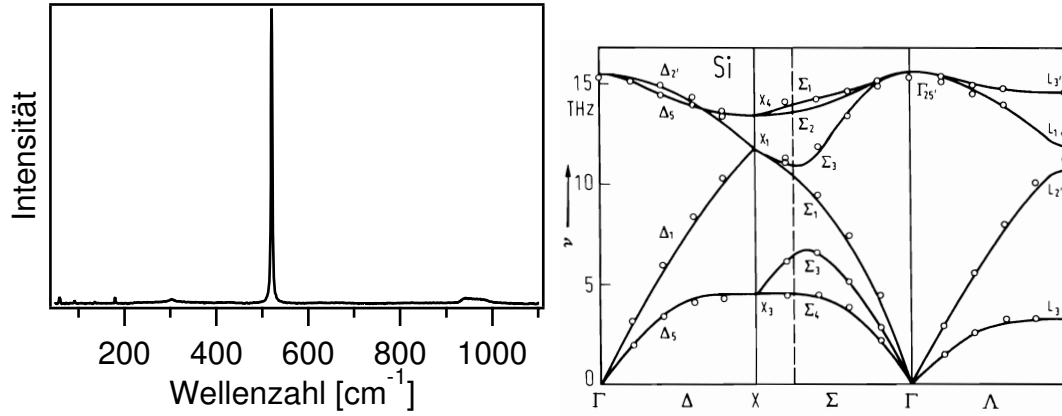


Abbildung 3.7: Ramanspektrum eines Silizium(111)-Wafers bei einer Anregungsenergie von 632,8 nm. Die stärkste Bande liegt bei 520 cm⁻¹. Das Bild rechts zeigt die Phononendispersion von Si.

im Γ -Punkt dreifach entartet und erscheinen als einzelne Bande. Diese Bande wurde in den Messungen als Referenz verwendet.

In der Molekülspektroskopie werden die Schwingungen nach ihrer Symmetrie klassifiziert. Die stärksten Ramanlinien in Spektren von ZnPc bilden sogenannte A₁ und B₁-Banden ¹. In Abbildung 3.8 a sind Spektren von ZnPc-Pulver und berechnete Spektren dargestellt und indiziert. Die Linien können Schwingungen zugeordnet werden, wie sie in Abbildung 3.8 b für die (berechnete) Ramanlinie bei 1517 cm⁻¹ beispielhaft gezeigt ist. Die Gesamtheit der Linien des Spektrums sind charakteristisch für ZnPc. Es lassen sich aber auch Details des Spektrums als *Fingerprint* verwenden [113]. An der Schwingung, die der stärksten Ramanlinie im ZnPc-Spektrum bei 1517 cm⁻¹ zuzuordnen ist, sind vor allem C-N-C-Brückenbindungen beteiligt. Abhängig von Zentralatom wird der innere Ring unterschiedlich stark deformiert, was sich in diesen Bindungen auswirkt. Hat man z. B. NiPc vorliegen, verschiebt sich die stärkste Ramanlinie auf 1545 cm⁻¹ [113].

In dieser Arbeit wurde ein Dilor Ramanmikroskop am Hahn-Meitner-Institut Berlin verwendet. Als Anregungsquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Die spektrale Auflösung betrug ca. 1 cm⁻¹ ². Die Energie des Helium-Neon-Lasers liegt in der Q-Bande des ZnPc. Als Folge davon erhält man im Ramanspektrum einen Fluoreszenzuntergrund. Die Fluoreszenz ist in Phthalocyaninen relativ schwach, so dass die Spektren auswertbar sind. Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei β -ZnPc bei 780 nm [113]. Es kann aber auch zur resonanten Streuung der Photonen kommen, weshalb in den Experimenten an ZnPc Resonante Ramanspektroskopie vorlag. Diese führt im Vergleich zu Ramanspektren, die durch Anregung ohne Resonanz erhalten werden, zu einer Verstärkung von Ramanlinien oder sogar zu zusätzlichen Ramanlinien. Ein Vergleich mit Messungen bei anderen Anregungswellenlängen zeigt, dass vor allem Linien bei geringen Wellenzahlen gegenüber Linien bei hohen Wellenzahlen

¹Bezeichnungen aus der Gruppentheorie: A bedeutet symmetrische, B antisymmetrische Schwingungen bezüglich der vierzähligen Drehachse senkrecht zum ZnPc-Molekül; der Index 1 bedeutet eine symmetrische Schwingung bezüglich einer zweizähligen Drehachse in der Molekülebene

²8,0655 cm⁻¹ = 1 meV

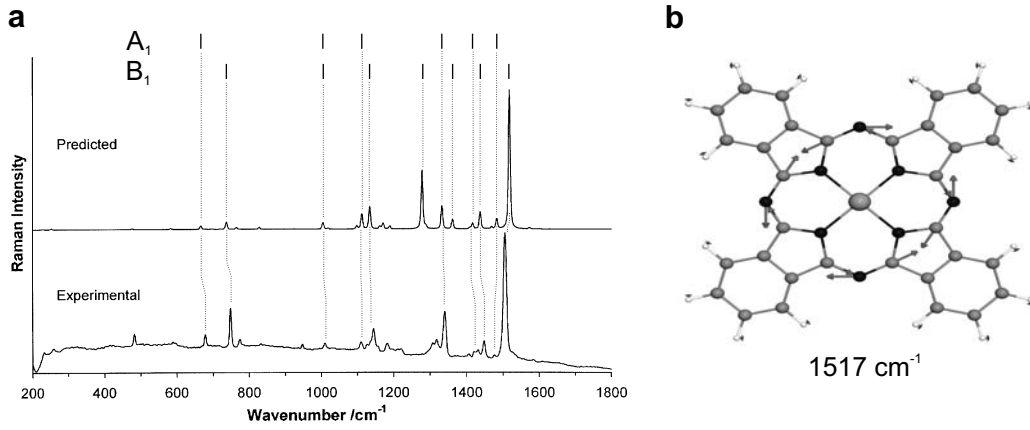


Abbildung 3.8: **a** Berechnetes Ramanspektrum (oben) von ZnPc und Indizierung nach A₁- oder B₁-Bande, sowie mit einer Anregungsenergie von 1064 nm gemessene Ramanspektren von ZnPc-Pulver. **b** Darstellung der Atombewegungen der B₁-Schwingung von ZnPc bei 1517 cm⁻¹. Aus [114].

verstärkt sind [113].

3.2.2. Optische Transmissionsspektroskopie

Mit der optischen Transmissionsspektroskopie erhält man Informationen über elektronische Übergänge in Materialien durch die Absorption von Photonen. Wie in Kapitel 1 erläutert, zeigt ZnPc als Molekulkristall eine erheblich breitere spektrale Absorption als in Lösung oder gasförmig. Mit der optischen Transmissionsspektroskopie wurde überprüft, ob der spektrale Verlauf der Absorption in den Kompositen erhalten bleibt. Sie könnte beispielsweise durch Zersetzung der Moleküle oder Einbau in die Siliziummatrix verändert werden. Mit der optischen Transmissionsspektroskopie lässt sich aber auch eine Abschätzung der in den Kompositen enthaltenen Menge an Farbstoff treffen.

Absorption kann erfolgen, wenn die Energie des eingestrahlten Photons der Energiedifferenz von elektronischen Zuständen entspricht.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (3.10)$$

Es gibt Auswahlkriterien, die über erlaubte oder nicht erlaubte Übergänge entscheiden. Diese ergeben sich aus der Wechselwirkung des elektrischen Feldes eines Photons mit dem Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Zum Beispiel ist die Spinerhaltung gefordert, weshalb nur Singulett-Singulett-Übergänge erlaubt sind. Weiterhin muss sich die Parität der beteiligten Zustände ändern.

Man misst bei der optischen Transmissionsspektroskopie die Intensität des im Material abgeschwächten Lichts in Abhängigkeit der Wellenlänge und erhält (unter Vernachlässigung von Reflektions- und Streuungsanteilen) die Transmission T oder durch Umrechnung die Absorbanz A [115].

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad A = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (3.11)$$

3. Herstellung der Komposite und Charakterisierungsmethoden

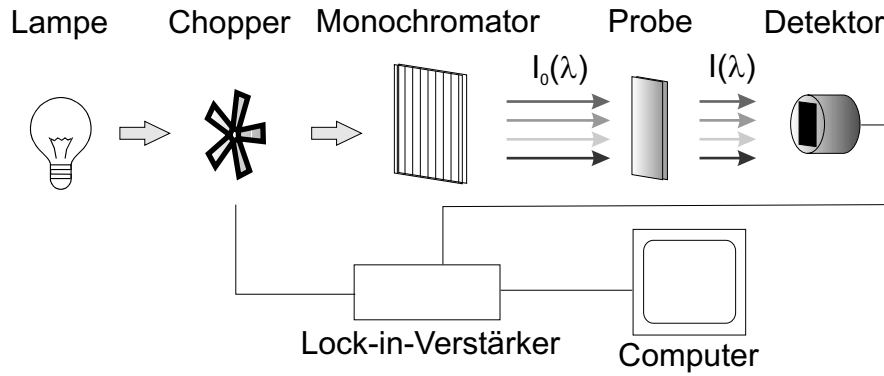


Abbildung 3.9: Versuchsaufbau zur optischen Spektroskopie. Die Spektren wurden in Transmissionsanordnung aufgenommen.

Die Intensität des eingestrahnten Lichts nimmt mit zunehmender Schichtdicke eines Materials exponentiell ab. Die Schichtdicke berechnet sich aus der Absorbanz nach:

$$d = \frac{A}{\alpha} \cdot 2,3 \quad (3.12)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist eine Materialeigenschaft und ist seinerseits abhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Bei Schichtdicken, die im Wellenlängenbereich des verwendeten Licht liegen, können Interferenzen die Spektren überlagern.

Der Aufbau der verwendeten Versuchsanordnung ist in Abb.3.9 skizziert. Lichtquelle, Monochromator und Detektor sind modular zusammengestellt. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe mit einer Leistung von 150 W. Die Monochromatisierung des Lichts erfolgt mit einem TRIAX 150 Monochromator (Jobin Yvon). Als Detektor wurde eine Siliziumdiode verwendet. Monochromator, Probe und Detektor sind in Durchstrahlgeometrie angeordnet. Die Signale werden mit Lock-in-Verstärkertechnik aufgenommen. Zur Auswertung wurden als Referenzmessungen die eingestrahlte Intensität und die Transmission des Glassubstrates gemessen. Die Spektren wurden im Bereich von 350 bis 1000 nm mit einer Schrittweite von 5 nm aufgenommen. Die Auflösung der Gerätes beträgt 1 nm, gemessen an einem Kantenfilter.

4. Modellexperimente mittels Photoelektronenspektroskopie

Dieses Kapitel beschreibt zunächst den Aufbau und die Durchführung der Modellexperimente. Die Durchführung beinhaltet das Vorgehen bei der Präparation des Siliziumsubstrates und beim Aufdampfen organischer Materialien. Es folgt eine Erläuterung der Grundlagen zur Photoelektronenspektroskopie und der Erstellung von Banddiagrammen aus den daraus gewonnenen Daten. Die Photoelektronenspektroskopie diente als Methode zur Untersuchung der energetischen Lage des HOMO verschiedener Zinkphthalocyanine zum Valenzband von Silizium. Von da aus kann mit zusätzlichen Überlegungen zur HOMO-LUMO-Energielücke auf die Position des LUMO zum Leitungsband von Silizium geschlossen werden.

4.1. Aufbau und Durchführung der Modellexperimente

4.1.1. Integriertes UHV-System

Die in dieser Arbeit vorgestellten Grenzflächenexperimente wurden an einem so genannten Integrierten UHV-System vorgenommen. Ein solches System verbindet die Präparationseinheiten mit der Analyseeinheit über ein Transfersystem, das das Überbringen von Proben zwischen den Einheiten ohne Unterbrechung des UHV ermöglicht. Der Basisdruck in den UHV-Kammern beträgt 10^{-9} bis 10^{-10} mbar, was eine adsorbatfreie Oberfläche für die Dauer von Grenzflächenexperimenten garantiert.

Die Präparationen und Messungen wurden am Elektronenspeicherring BESSY II (*Berliner Elektronen Speicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.*) in Berlin vorgenommen. Dort stand für die Durchführung der Experimente das Integrierte UHV-System SoLiAS (*Solid-Liquid Analysis System*) am Strahlrohr U49/PGM2 zur Verfügung. Das Strahlrohr liefert Synchrotronstrahlung im Energiebereich von 85 bis 1400 eV. An das SoLiAS wurde die Präparationseinheit für die Grenzflächenexperimente angebracht. Den schematischen Aufbau des Systems mit der Präparationskammer zeigt Abbildung 4.1 **a**.

Zur Vermeidung von Kontaminationen wurden die Farbstoffquellen nicht in die UHV-Kammer eingebaut, in der die Wasserstoffterminierung vorgenommen wurde, sondern in eine separat pumpbare UHV-Kammer, wie in Abbildung 4.1 **b** schematisch dargestellt. Über Ventile lassen sich die Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen der Vakuumanlage je nach Bedarf trennen.

Die Analysekammer verfügt über eine drehbare Messposition, die den Winkel der Probennormalen zum Analysator variierbar macht. Als zusätzliche Strahlungsquelle sind eine Helium-Gasentladungslampe und ein LEED-System an der Analysekammer angebracht. Der Detektion der Photoelektronen dient ein Multichannel-Analysator Phoibos 150 der Firma Specs mit einem Aperturwinkel von $\pm 9^\circ$.

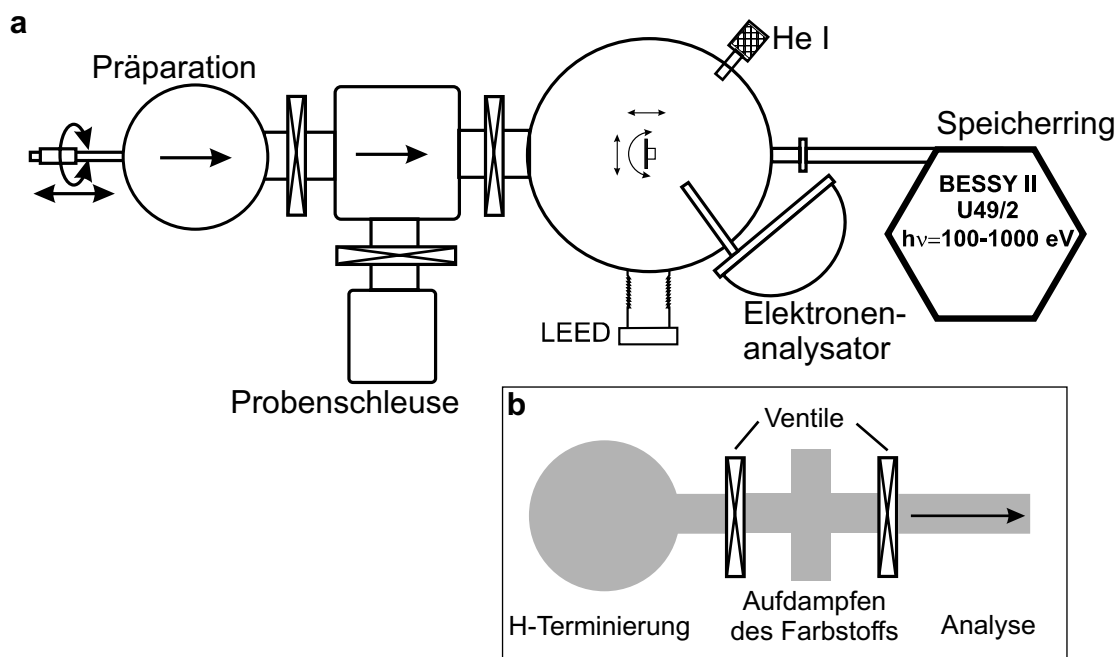


Abbildung 4.1: **a** Schematische Darstellung des Messaufbaus am SoLiAS bei BESSY II. **b** Anordnung der Präparationseinheit zur Durchführung der Grenzflächenexperimente. Die UHV-Kammern zur Wasserstoffterminierung und zum Aufdampfen der organischen Substanzen sind getrennt, um Kontaminationen bei der Wasserstoffterminierung zu vermeiden.

4.1.2. Präparation der Substrate

In den Grenzflächenexperimenten wurden Siliziumwafer mit (111)-Oberflächenorientierung als Substrate verwendet. Es kamen mit Bor dotierte p-Si-Wafer (spezifischer Widerstand $10\ \Omega\text{cm}$) und mit Phosphor dotierte n-Si-Wafer ($0,25\ \Omega\text{cm}$) zum Einsatz. Die Wafer waren in einem Raster von $5 \cdot 12\ \text{mm}^2$ gesägt und wurden zur Oberflächenpräparation entlang der Sägekerbungen in rechteckige Stücke gebrochen. Die Verwendung von Wafern mit definierten Abmessungen war Voraussetzung zur weiteren Behandlung. Die Waferstücke wurden zunächst in Ethanol in einem Ultraschallbad 15 Minuten lang gereinigt und ausgiebig mit Reinstwasser gespült. Das thermische Oxid von ca. 200 nm Dicke wurde in ca. 45 Minuten mit einer Lösung aus 40%iger Flußsäure, gesättigter Ammoniumfluoridlösung und Reinstwasser im Verhältnis 1:7:70 entfernt. Beim Spülen mit Reinstwasser zeigt das Abperlen der Tropfen von der nun hydrophoben Oberfläche die vollständige Entfernung des Oxids an. Die Wafer wurden dann mit trockenem Stickstoff abgeblasen, auf einen Probenhalter aufgeschraubt und in das UHV-System eingeschleust.

Die auf diese Weise präparierten Proben stellen schon wasserstoffterminierte Siliziumoberflächen dar. Es war allerdings nicht möglich, die Oberflächen auf diese Weise kontaminationsfrei zu präparieren, da sich auf der Oberfläche adsorbierte Kohlenwasserstoffe befinden, die in den PE-Spektren als Emissionslinien von Kohlenstoff und Sauerstoff zu beobachten sind. Da sich diese Emissionslinien in Messungen an organischen Substanzen störend auswirken, wurde ein weiterer Behandlungsschritt der Proben

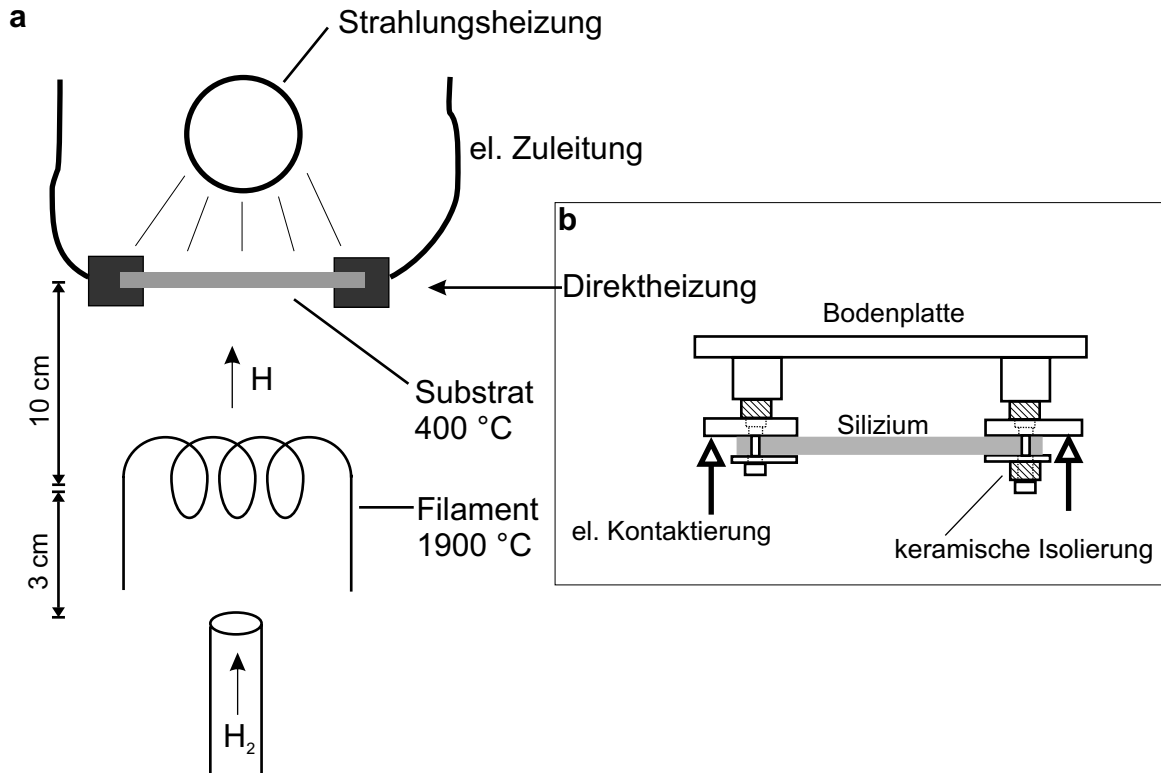


Abbildung 4.2: a Aufbau zur Wasserstoffterminierung eines Siliziumwafers. b Für die Präparation der Substrate verwendeter Probenträger.

im UHV vorgenommen. Sie basiert auf der Behandlung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff.

Für die folgende Temperaturbehandlung wurde ein für die Aufnahme von Siliziumwafern der standardisierten Abmessungen 5·12 mm² konstruierter Probenhalter verwendet. Es handelt sich um spezielle Anfertigungen aus den hochtemperaturbeständigen Metallen Molybdän und Tantal, die auf die Erhitzung des Siliziums auf Temperaturen von über 1200 °C ausgelegt sind. Den Aufbau des Probenträgers mit aufgeschraubter Probe zeigt Abbildung 4.2 b. Der Aufbau der Probenträger wird so vorgenommen, dass sich die Wafer an den beiden Enden ohne Kontakt zum Probenträgerblech befestigen lassen. Durch Unterlegen von keramischen Scheiben werden die Befestigungspunkte elektrisch isoliert, so dass ein Stromfluss nur über den Siliziumwafer möglich ist. Durch Anlegen einer externen Stromquelle lässt sich der hochohmige Siliziumwafer direkt heizen.

Die geätzten und in das UHV eingebrachten Proben wurden zunächst etwa 12 h geheizt, um noch an der Probe und vor allem am Probenträger haftende Verunreinigungen zu entfernen. Hierzu wurde die Probe bei 800 °C direkt geheizt, und der Probenträger mit einer zusätzlichen Strahlungsheizung bei 600 °C gehalten. Der Basisdruck in der UHV-Kammer betrug etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Nach dem Ausheizen der Probe wurde sie der eigentlichen Temperaturbehandlung unterzogen.

Die vollständige Entfernung des restlichen Oxids gelingt durch Erhitzen der Proben auf etwa 1200 °C (*Flashen*). Die Temperatur wurde mit einem Pyrometer kontrolliert.

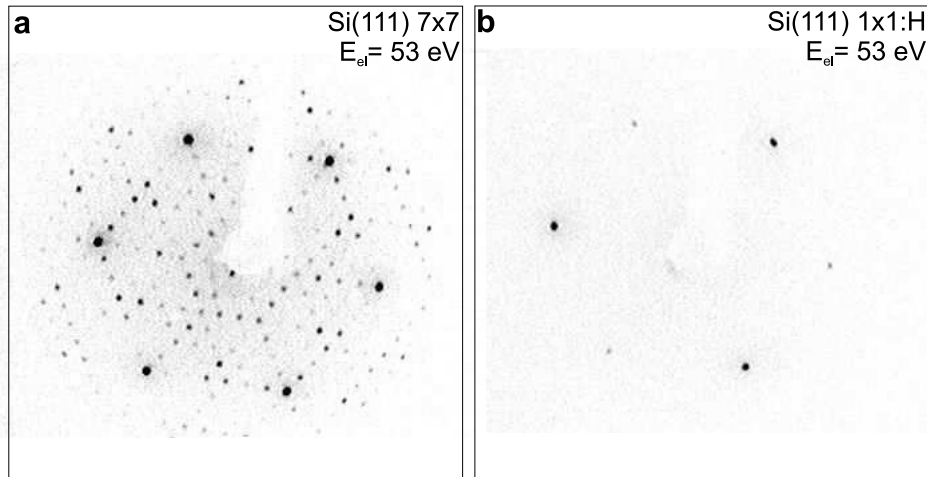


Abbildung 4.3: LEED-Bilder einer 7x7-rekonstruierten Siliziumoberfläche nach der Hochtemperaturbehandlung und einer 1x1:H-Siliziumoberfläche nach der Wasserstoffterminierung.

Der gesamte Prozess der Temperaturbehandlung wurde mit einem computergesteuerten Heizprofil gefahren. Durch Halten der Spitztemperatur für 15 Sekunden, Abschrecken der Proben auf etwa 800 °C und nachfolgendes langsames Abkühlen mit 10 K/min erhält man eine sogenannte 7x7-rekonstruierte Siliziumoberfläche. Die hier beschriebene Temperaturbehandlung zur Erzeugung einer 7x7-rekonstruierten Siliziumoberfläche ist detailliert in der Dissertation von R. Fritsche [116] beschrieben.

Diese Temperaturbehandlung wurde 3-4 mal wiederholt. Die so vorbereitete Probe bildete die Grundlage für die Wasserstoffterminierung. Das Verfahren zur Wasserstoffterminierung aus einer Silizium(7x7)-Oberfläche wurde den Veröffentlichungen von Karlsson et al. [117] und Grupp et al. [118] entnommen. Den experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 4.2 a. Zur Wasserstoffterminierung wird der Wafer nach dem *Flashen* bis auf 400 °C abgekühlt und die Temperatur gehalten. Nun wird atomarer Wasserstoff angeboten, indem man einen Wasserstoffstrom über eine Tantalwendel von 1900 °C strömen lässt, der die Moleküle pyrolytisch in H-Atome zerlegt. Die Temperatur der Tantalwendel wurde mit einem Quotientenpyrometer kontrolliert. Der Prozess wurde nach Anbieten von 10000 L Wasserstoff gestoppt.

Oberflächenrekonstruktionen können mit der Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) analysiert werden. Abbildung 4.3 zeigt LEED-Bilder einer Silizium 7x7-Oberfläche (a) nach der Temperaturbehandlung und einer Silizium 1x1:H-Oberfläche (b) nach der Wasserstoffterminierung. Das LEED-Bild der 7x7-rekonstruierten Siliziumoberfläche weist ein kompliziertes Muster auf¹, während das LEED-Bild der 1x1-rekonstruierten Oberfläche die dreizählige Symmetrie des hexagonalen Siliziumgitters abbildet. Mit LEED konnte die 1x1-Rekonstruktion der wasserstoffterminierten Oberfläche kontrolliert werden.

Informationen über Kontaminationen auf der Oberfläche oder restliche Oxide können aus sehr oberflächensensitiven SXP-Spektren gewonnen werden. In Abbildung 4.4 sind

¹die Bezeichnung 7x7 gibt an, dass in beide Ebenenrichtungen der reziproken Gittervektoren der Abstand der Hauptreflexe siebenmal dem Abstand der Nebenreflexe entspricht

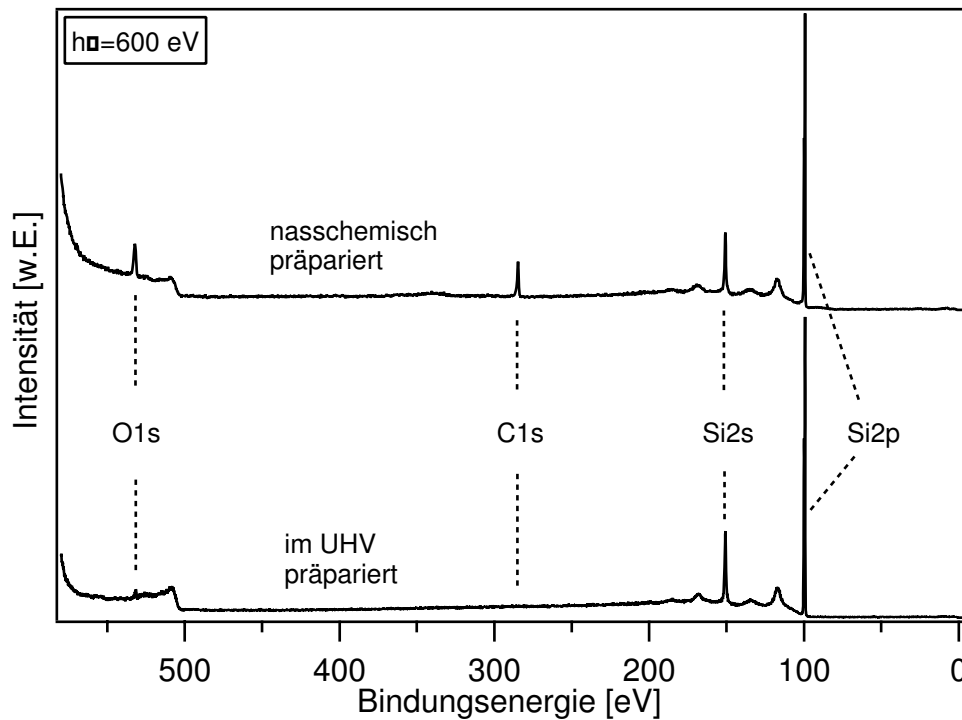


Abbildung 4.4: Photoelektronenspektren eines nasschemisch und eines im UHV präparierten wasserstoffterminierten Siliziumwafers. Die Emissionslinien O1s und C1s zeigen auf der Oberfläche verbliebene Oxide und Kontaminationen durch Kohlenwasserstoffe an.

Spektren eines nasschemisch präparierten und eines mit dem UHV-Verfahren präparierten wasserstoffterminierten Siliziumwafers gezeigt. Die Anregungsenergie von 600 eV ermöglicht die Detektion der Emissionslinien O1s, C1s, Si2s und Si2p. Man erkennt bei der nasschemisch präparierten Probe deutliche Anteile an C1s- und O1s-Emissionen, die auf Oxidreste und Kontaminationen durch Kohlenwasserstoffe hindeuten. Die Spektren der mit dem UHV-Verfahren präparierten Probe zeigen praktisch keine Kohlenstoff- oder Sauerstoffemissionen mehr. Zusätzlich sei angemerkt, dass die Sauerstofflinie bei dieser Anregungsenergie am oberflächensensitivsten gemessen wird, und dadurch die Emissionslinie gegenüber den C- und Si-Linien stärker gewichtet ist.

4.1.3. Deposition der organischen Farbstoffe

Zur Verdampfung der organischen Farbstoffe wurden die baugleichen Knudsenzellen wie für die Herstellung der Komposite verwendet. Die in den Grenzflächenexperimenten verwendeten Moleküle ZnPc, $F_4\text{ZnPc}$, $F_8\text{ZnPc}$ und $F_{16}\text{ZnPc}$ wurden in der Arbeitsgruppe Wöhrle aus Phthalonitril bzw. entsprechend fluorierten Phthalonitrilen als Ausgangssubstanz hergestellt. Zur Reinigung wurden die Materialien einem Zonensublimationsverfahren unterzogen und die Reinheit mit einem Massenspektrometer kontrolliert.

Zur Beseitigung von Verunreinigungen wurden die Verdampfungsquellen nach dem Befüllen im UHV mehrere Stunden zunächst bei etwa 150 °C, dann bei 250 bis 300 °C gehalten. Die Verdampfungstemperatur bei den Grenzflächenexperimenten betrug 300 bis

350 °C. Die Raten wurden anhand von Schichtdickenberechnungen aus XPS-Messungen bestimmt. Es wurde mit sehr geringen Raten gearbeitet (kleiner als 1 Å/min), und die höchsten aufgetragenen Schichtdicken betrugen nur wenige Monolagen.

Die Grenzflächenexperimente wurden durchgeführt, indem auf die wasserstoffterminierten Substrate schrittweise Farbstoff aufgedampft wurde. Die Aufdampfzeit für den ersten Schritt betrug eine halbe oder eine Minute. Danach wurde die Zeit möglichst mit jedem Aufdampfschritt verdoppelt und das Experiment beendet, wenn keine Emissionen des Siliziumsubstrats mehr zu detektieren waren. Es wurde vor jedem Aufdampfschritt auf eine ausreichende Aufheizzeit der Verdampfungsquellen geachtet, um eine konstante Aufdampftrate zu gewährleisten. Das Substrat wurde bei allen Grenzflächenexperimenten bei Zimmertemperatur belassen.

4.2. Photoelektronenspektroskopie

4.2.1. Messprinzip

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (PES) geht zurück auf den von Einstein [119] beschriebenen äußeren photoelektrischen Effekt und wurde als Analysemethode von Siegbahn eingeführt, ursprünglich als Spektroskopiemethode zur chemischen Analyse. Die PES konnte später erweitert werden zu einer wichtigen Methode zur elektronischen Charakterisierung von Ober- und Grenzflächen.

Beim äußeren photoelektrischen Effekt wird ein Elektron durch ein Photon, dessen Energie größer als die Austrittsarbeit des beleuchteten Materials ist, aus dem Material entfernt. Es besitzt unmittelbar nach Verlassen der Oberfläche eine kinetische Energie, die von der Anregungsenergie $h\nu$, der Bindungsenergie im Material E_B und der Austrittsarbeit des Materials ϕ_P abhängt

$$E_{kin}^P = h\nu - E_B - \phi_P \quad (4.1)$$

E_B wird hierbei auf das Fermi-niveau der Probe bezogen.

In der Photoelektronenspektroskopie macht man sich diesen Effekt zu Nutze, indem eine Probe mit einer monochromatischen Strahlungsquelle angeregt wird, und die emittierten Elektronen energieselektiv detektiert werden. In Abbildung 4.5 sind die Energiebeziehungen bei der PES schematisch dargestellt. Wird die Anzahl der Photoelektronen pro Zeiteinheit in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie gemessen, so erhält man eine Energieverteilungskurve (EDC=*energy distribution curve*). Sie stellt bei winkelintegrierten Messungen in erster Näherung die Abbildung der Zustandsdichte (DOS=*density of states*) in der Probe dar. Die Zustandsdichte im Bereich energetisch tiefegelegener Orbitale k im Material ist sehr eng verteilt und Photoelektronen aus diesen Bereichen führen zu schmalen EDCs (*Rumpfniveaus*). Im Valenzbandbereich (VB) findet man eine weitgehend kontinuierliche Verteilung der Zustandsdichte und damit eine breite Verteilung der EDC.

Wird die Probe elektrisch leitend mit dem Analysator des Spektrometers verbunden, bildet sich ein Kontaktpotential, das sich aus dem Unterschied der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator $\Delta\phi$ ergibt. Die Elektronen werden durch das Kontaktpotential beschleunigt oder abgebremst. Man erhält für die kinetische Energie der Elektronen

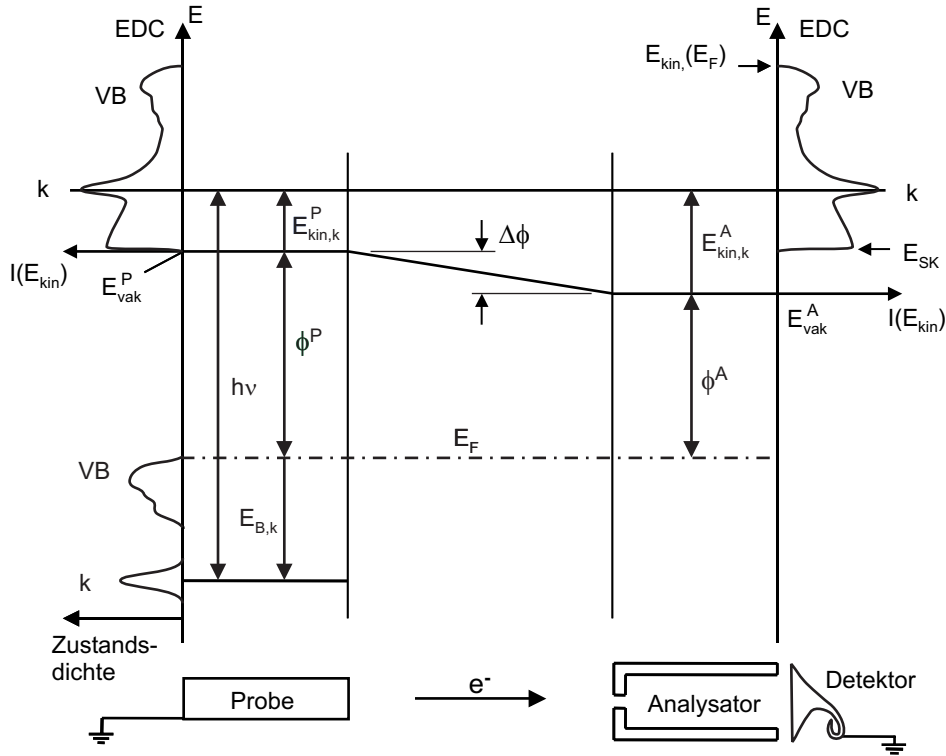


Abbildung 4.5: Schema der energetischen Verhältnisse bei der Photoelektronenspektroskopie. Probe und Analysator stehen in elektrischem Kontakt. Man erhält Informationen über die Zustandsdichten der kernnahen Rumpfniveaus k und des Valenzbands der Probe VB durch Messung der Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie $I(E_{kin})$. Es bedeuten: $h\nu$ Anregungsenergie, E_B Bindungsenergie des Elektrons, E_{kin} kinetische Energie des Elektrons, ϕ_P und ϕ_A Austrittsarbeiten der Probe und des Analysators, E_{vak} Vakuumniveau, E_{SK} Sekundärelektronenkante. Aus [120].

aus Gleichung 4.1

$$E_{kin}^A = h\nu - E_B - \phi_P - (\phi_A - \phi_P) = h\nu - E_B - \phi_A. \quad (4.2)$$

Man erhält eine Bindungsenergieskala, die unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist. Der Nullpunkt der Bindungsenergie wird durch die Messung der Fermikante eines sauberen Metalls festgelegt und entspricht der Emission von der Fermienergie. Durch die Messung der kinetischen Energie der Fermikante eines Metalls erhält man die Austrittsarbeit des Analysators ϕ_A .

Die kinetische Energie der Photoelektronen kann in der Probe durch inelastische Streuprozesse reduziert werden. Es bildet sich ein Spektrum von Sekundärelektronen, das dem Spektrum der Rumpf- und Valenzbandemissionen überlagert ist. Der Untergrund aus Sekundärelektronen steigt zu geringeren kinetischen Energien an, und bricht bei $E_{kin}=0$ eV ab. Diese Energie wird Sekundärelektronenkante E_{SK} genannt. Aus der Sekundärelektronenkante kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden nach

$$\phi_P = h\nu - E_{SK}. \quad (4.3)$$

Man unterscheidet in der PES nach der Energie der Anregungsstrahlung XPS (Röntgenstrahlung $h\nu \geq 100 \text{ eV}$), UPS (UV-Strahlung $h\nu \leq 50 \text{ eV}$) und SXPS (Anregung mit Synchrotronstrahlung). Bei der XPS werden häufig monochromatisierte K_α -Röntgenstrahlung von Aluminium- oder Magnesiumanoden ($h\nu=1486,6 \text{ eV}$ bzw. $1253,6 \text{ eV}$) verwendet. Für UPS werden typischerweise die HeI_α - oder HeII_α -Linien von Helium-Gasentladungslampen mit Energien von $21,22$ bzw. $40,8 \text{ eV}$ verwendet. Die Synchrotronstrahlung in der SXPS ermöglicht die Verwendung von durchstimmbaren Anregungsquellen mit kontinuierlich einstellbaren Anregungsenergien in einem breiten Energiebereich.

4.2.2. Einflüsse auf die Bindungsenergien

Betrachtet man den Prozess der Emission eines Photoelektrons quantenmechanisch, so ergibt sich dessen Bindungsenergie aus der Differenz von der Eigenenergie ϵ_k^f des Endzustand des Systems (*final state*, Zustand ohne Elektron) und der Eigenenergie ϵ_k^i des Anfangszustand des Systems (*initial state*, Zustand mit Elektron)

$$E_{B,k} = \epsilon_k^f - \epsilon_k^i \quad (4.4)$$

Nach dem Koopmanschen Theorem ergibt sich die Bindungsenergie aus den Eigenwertenergien der Zustände. Der Ausgangszustand eines Elektrons kann verändert werden, wenn das zugehörige Atom in verschiedenen Bindungszuständen vorliegt. Die Valenzelektronendichte am Atom wird durch seine chemische Umgebung beeinflusst und wirkt sich auf die Bindungsenergien der Rumpfelektronen aus. Die Emissionslinien im PES sind entsprechend verschoben. Die Richtung dieser *chemischen Verschiebung* zu größeren oder kleineren Bindungsenergien ist abhängig von der Differenz der Elektronegativitäten der beteiligten Bindungspartner. Sehr schön ist dies an den C1s-Rumpfniveaus der fluorsubstituierten Zinkphthalocyanine zu sehen, die drei Komponenten entsprechend den C-C-, C-N- und C-F-Bindungen aufweisen (s. Kapitel 6).

Zu chemischen Verschiebungen kann es auch bei Oberflächenatomen durch gebrochene Bindungen oder Rekonstruktionen kommen. Man nennt eine Verschiebung der Bindungsenergien von Oberflächenatomen *surface core level shift* (SCLS). Allerdings sind die Beiträge nur sehr gering, und verlangen eine hohe Auflösung der Spektren. Zudem wird eine oberflächensensitive Messung benötigt, da der SCLS auf die obersten ein bis zwei Monolagen beschränkt ist. Der SCLS wird deshalb nur bei Anregung mit Synchrotronstrahlung beobachtet.

Die Bindungsenergien der Rumpfniveaumissionen können sich bei Halbleitern auch durch die Ausbildung einer Bandverbiegung verändern. Da die Bindungsenergien auf das Fermi-niveau bezogen werden, entspricht eine veränderte Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke eines Halbleiters einer veränderten Bindungsenergie einer Emissionslinie im PE-Spektrum (vgl. Abbildung 4.8). Die Austrittstiefe der Elektronen bei der PES ist sehr gering im Vergleich zur Breite einer Raumladungszone, weshalb nur die Lage der Rumpfniveaus im oberflächennahen Bereich gemessen wird, und somit von der Bandverbiegung abhängt.

Die Gültigkeit des Koopmanschen Theorems endet, wenn sich Auswirkungen auf den Endzustand des vom Photoelektron zurückgelassenen Systems ergeben. Ein Bei-

spiel für diese sogenannten Endzustandseffekte (*final-state effects*) ist die Spin-Bahn-Aufspaltung der p- und höherer Orbitale. Bei der Si2p-Emission beträgt diese Aufspaltung ca. 0,6 eV.

Ein weiteres Beispiel ist das Auftauchen von sogenannten *shake-up*-Satellitenlinien in den Spektren. Dabei wird zusätzlich zur Emission des Photoelektrons ein Elektron in einen gebundenen Zustand angeregt, z.B. vom HOMO ins LUMO. Diese Emission tritt bei den Rumpfniveaus der Phthalocyanine auf und lässt eine Abschätzung der optischen Energielücke dieser Materialien zu (was allerdings mit optischer Transmissionspektroskopie wesentlich genauer möglich ist).

Ein weiterer *final state*-Effekt ist der sogenannte *screening*-Effekt (Abschirmungseffekt), der schon in Kapitel 2 in Zusammenhang mit der Bandanpassung an Grenzflächen organischer Halbleiter angesprochen wurde. Bei der PES stellt der Endzustand des Photoelektrons ein ionisiertes Molekül dar, und damit wird die kinetische Energie des Photoelektrons durch die Abschirmung des Photoelektrons aufgrund der Elektronendichte des umgebenden Mediums beeinflusst. Als Nachweis dieses Effekts führte Jacobi Experimente mit adsorbierten Xe-Lagen auf Metalloberflächen durch [121]. Die Erhöhung der Bindungsenergie von flachen Rumpfniveaus des Xe zwischen der ersten und zweiten Monolage führte er auf die verringerte Abschirmung bei größerem Abstand vom Metallsubstrat zurück.

Auch bei der Abscheidung von organischen Molekülen auf unterschiedlichen Substraten kann das *screening* einen Einfluss haben. Diesen Effekt kann man in UPS/IPES-Messungen verfolgen. So zeigen Tsiper et al. [122] an ultradünnen PTCDA-Schichten auf Silber, dass sich die Transportlücke von der ersten Monolage zu einer Bedeckung von etwa 15 Monolagen um 450 meV vergrößert.

Die Beiträge zur Polarisierung lassen sich nach der Art des Relaxationsprozesses bei der Ionisation eines Moleküls unterscheiden. Sie können elektronischer Natur sein, d.h. die Reaktion der Elektronendichte auf dem ionisierten Molekül selbst oder auf Nachbarmolekülen, oder vibronischer Natur, also die Änderung der Molekülgeometrie. Diese Relaxationen haben unterschiedlich hohe Energiebeträge und laufen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ab. Eine Übersicht über die Energiewerte und Zeitskalen der einzelnen Beiträge in einem Anthracenkristall zeigt Abbildung 4.6.

Die elektronischen Relaxationsprozesse sind sehr schnell und liefern den größten Energiebeitrag, bis zu 2 eV. Dagegen laufen vibronische Relaxationen sehr viel langsamer ab und sind energetisch im Vergleich zu den elektronischen Beiträgen zu vernachlässigen. Der Photoemissionsprozess läuft auf einer Zeitskala von 10^{-15} eV ab und schließt damit die elektronischen Relaxationsprozesse ein.

Bei den am Strahlrohr U49/2 vorgenommenen Messungen wurde der Valenzbandbereich mit verschiedenen Energien vermessen, zum einen mit einer Anregungsenergie von 130 eV und zum anderen mit 21,22 eV. Dabei fiel auf, dass die Energie der Zustände variierte, und zwar für verschiedene Moleküle in unterschiedlichem Maße. Dieser Effekt wird näher bei der Vorstellung der Messergebnisse aus den Grenzflächenexperimenten diskutiert.

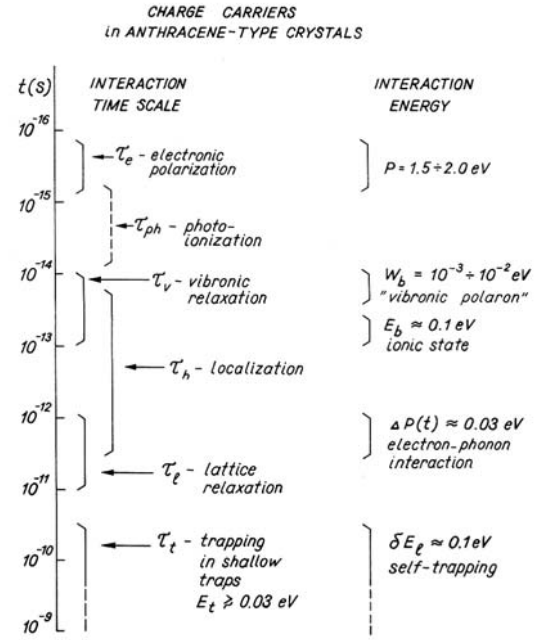


Abbildung 4.6: Energiebeiträge und Zeitskala der Relaxationsprozesse in einem Molekulkristall am Beispiel von Anthracen. Aus [123].

4.2.3. Informationstiefe der PES

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine sehr oberflächensensitive Analysemethode. Die Oberflächensensitivität beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge (IMFP = *inelastic mean free path*) von Elektronen mit den bei der PES auftretenden kinetischen Energien. Der IMFP ist von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig, aber nur wenig vom Material. Diese universelle Abhängigkeit zeigt Abbildung 4.7 anhand von Messpunkten in verschiedenen Metallen. Die mittlere freie Weglänge durchläuft bei kinetischen Energien der Elektronen von etwa 50 eV ein Minimum und kann sehr geringe Werte bis zu 5 Å annehmen.

Detailliertere Betrachtungen der mittleren freien Weglänge zeigen Unterschiede zwischen den Materialien, vor allem zwischen Elementen, anorganischen Verbindungen und organischen Materialien (s. z.B. [124][125][126]). Zudem besteht eine Abhängigkeit von der Dichte der Materialien. Die meisten Berechnungen des IMFP gelten für kinetische Energien der Elektronen über 150 oder 200 eV, bei geringeren Energien sind die Werte ungenau (s. z. B. [127]). Für die in dieser Arbeit verwendeten mittleren freien Weglängen wurde ein IMFP-Grapher auf der Internetseite www.lasurface.com herangezogen. Die mittleren freien Weglängen λ_e von Elektronen in organischen Materialien in Abhängigkeit der kinetischen Energie E berechnen sich dort nach der von Seah und Dench [128] vorgeschlagenen Formel

$$\lambda_e = \frac{49}{E^2} + 0,11 \cdot E^{1/2} \quad \text{mit } \lambda_e \text{ in } \text{mg/m}^2 \text{ und } E \text{ in eV.} \quad (4.5)$$

λ_e wird für organische Materialien als dichteunabhängige Größe berechnet. Zur Berechnung in Å muss diese Größe durch die Dichte dividiert werden.

Mit der mittleren freien Weglänge lässt sich die Schichtdicke von dünnen aufgedampften Schichten oder Oxidschichten bestimmen. Man nutzt hierbei die exponentielle Ab-

4.3. Erstellung eines Banddiagramms aus PES-Messungen

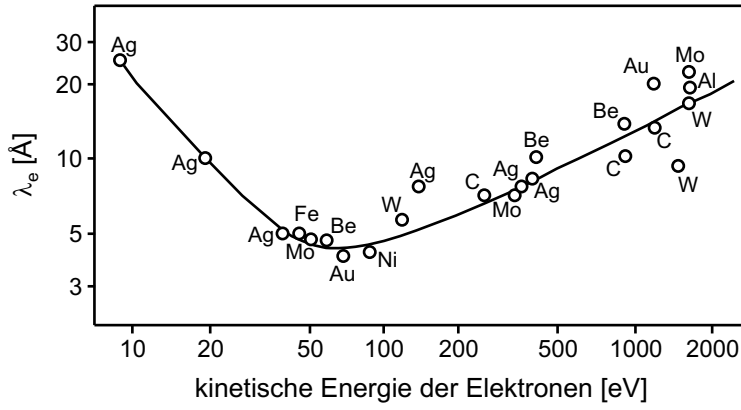


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ von der kinetischen Energie der Elektronen in verschiedenen Metallen.

schwächung des Signals der Substratmissionen aus. Es gilt die Beziehung

$$\frac{I_{Sub}^d}{I_{Sub}^0} = \exp\left\{-\frac{d}{\lambda_e \cdot \cos\alpha}\right\} \quad (4.6)$$

I_{Sub}^0 ist die Intensität einer Emissionslinie des Substrats ohne aufgedampfte Schicht, I_{Sub}^d die Intensität der gleichen Emissionslinie mit einer aufgedampften Schicht der Schichtdicke d , und α der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator. Mit einer energetisch durchstimmbaren Strahlungsquelle wie am Strahlrohr U49/PGM2 hat man die Möglichkeit, die Informationstiefe zu varrieren. In dieser Arbeit wurden die Anregungsenergien immer so eingestellt, dass sie mit 45 bis 65 eV (bei Messungen mit HeI 20 eV) über den Bindungsenergien der jeweiligen Emissionen um das Minimum des IMFP lagen. Damit wurde eine maximale Oberflächenempfindlichkeit gewährleistet. Zum Beispiel wurde die Si2p-Emissionslinie mit einer Anregungsenergie von 130 eV vermessen. Die emittierten Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 30 eV haben in den organischen Schichten eine mittlere freie Weglänge von 4 Å, was im Bereich einer Monolage an ZnPc liegt. Hierbei wurde für die Dichte von ZnPc ein Wert von 1,62 g/cm³ verwendet [42], und auch für die fluorsubstituierten Phthalocyanine dieser Wert herangezogen. Die Angabe von Schichtdicken bedeutet in den Experimenten die Angabe einer nominellen Bedeckung, d.h. der Wachstumsmodus ist hierbei nicht berücksichtigt. Man geht bei diesen Angaben von einem Lagenwachstum aus. Durch Abweichungen von einer exponentiellen Abnahme der Substratintensität ist andererseits häufig eine Aussage zum Wachstumsmodus möglich.

4.3. Erstellung eines Banddiagramms aus PES-Messungen

Zu einer vollständigen Beschreibung der Bandanpassung aus Grenzflächenexperimenten werden sowohl die energetischen Lagen der Rumpfniveaus als auch des Valenzbandbereiches benötigt. Die Kenngrößen der Grenzfläche, die aus den Daten gewonnen werden sollen, sind letztendlich die Abstände von HOMO und LUMO des Farbstoffs zu Valenz- und Leitungsband des Siliziums.

Die Lage des Valenzbandmaximums wird aus den Rumpfniveaumissionen des Si2p gewonnen. Man macht sich hierbei zu Nutze, dass der Abstand $\Delta E_{k,VB}$ des Valenzbandmaximums zu den Rumpfniveaus eine Materialkonstante darstellt. Der Wert für

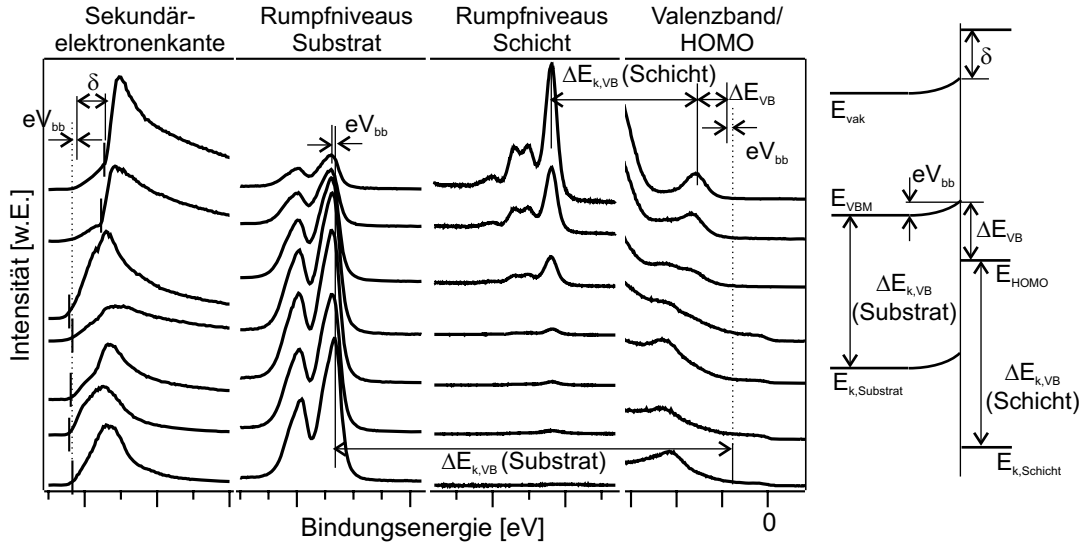


Abbildung 4.8: Erstellung eines Banddiagramms aus den PES-Daten eines Grenzflächenexperiments zur Ermittlung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} und des Grenzflächendipols δ .

$\Delta E_{Si2p_{3/2},VB}$ beträgt 98,8 eV [129]². Der Wert des Valenzbandmaximum kann auch direkt bestimmt werden, aber zum einen verläuft das VBM bei Silizium sehr flach und der daraus bestimmte Wert wäre ungenau, zum anderen werden die Emissionen in diesem Bereich durch das Valenzband der aufgetragenen Schicht überlagert. Die Lage des HOMO der aufgetragenen Schicht kann dagegen aus den Valenzbandspektren bestimmt werden.

In Abbildung 4.8 ist die Erstellung eines Banddiagramms zur Ermittlung der Valenzbanddiskontinuität und des Grenzflächendipols aus den PE-Spektren dargestellt. Die Position des VBM des Substrats wird festgelegt durch die Lage des Rumpfniveaus ohne Schicht und der Materialkonstanten $\Delta E_{k,VB}$. Durch die Bandverbiegung verschiebt sich das VBM bei Aufbringen der Schicht um eV_{bb} . Der Abstand zum Maximum des HOMO ergibt dann die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} :

$$\Delta E_{VB} = BE_{HOMO} - (BE_{VBM}^0 - eV_{bb}) \quad (4.7)$$

Der Wert $\Delta E_{k,VB}$ für die Schicht lässt sich im Prinzip ebenfalls vom Abstand des HOMO zu den Rumpfniveaus aus der letzten aufgetragenen Schicht ablesen. Die aufgetragenen Schichten waren allerdings nur etwa 2 Monolagen dünn, und der Wert von $\Delta E_{k,VB}$ als Volumeneigenschaft kann nicht unbedingt auf solche dünnen Schichten übertragen werden [130]. Das gleiche gilt für ΔE_{VB} . Dieser Wert lässt sich nur bestimmen, wenn die Rumpfniveaus aus Substrat und Schicht mit dem Schichtwachstum parallel schieben. Für Schichten, die unmittelbar mit dem Substrat in Kontakt stehen, können sich durch Bindung der Moleküle an die Oberfläche Abweichungen ergeben. Andererseits enthalten die Daten, die aus diesen ultradünnen Schichten gewonnen werden, Informationen über die Vorgänge bei der Kontaktbildung.

²in der Literatur findet man auch abweichende Werte zwischen 98,74 und 98,85 eV. Diese Variation ist vermutlich auf Abweichungen bei der absoluten Bestimmung der Bindungsenergien zurückzuführen.

Der Grenzflächendipol wird aus den Austrittsarbeiten des unbedampften Substrates und der Schicht nach dem letzten Aufdampfschritt, unter Einbeziehung der Bandverbiegung, bestimmt. Die Austrittsarbeit ergibt sich aus der Sekundärelektronenkante nach Gleichung 4.3. In dieser Herleitung des Grenzflächendipols, die das übliche Verfahren darstellt, werden die Austrittsarbeiten an der Oberfläche der Materialien auf die Grenzfläche übertragen. Es wird nicht beachtet, dass sich die Austrittsarbeiten durch die Ladungsumverteilungen ebenfalls ändern können [131]. Allerdings ist dieser Einfluss nicht aus den experimentellen Daten herauszuarbeiten.

Mit der Photoelektronenspektroskopie lassen sich nur besetzte Zustände spektroskopieren. Die Leitungsbanddiskontinuität kann nicht mit der PES bestimmt werden. Die komplementäre Methode ist die *Inverse Photoelektronenspektroskopie* (IPES), die in dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand. Mit dieser Methode können unbesetzte Zustände spektroskopiert werden. Prinzipiell kann die Lage des Leitungsbandminimums bzw. des LUMO auch ermittelt werden, indem man den Wert für die Energielücke aus Literaturdaten hinzuaddiert. Bei Silizium kann hierfür die optische Energielücke verwendet werden. Bei organischen Halbleitern ergibt sich allerdings das Problem, dass die optische Energielücke die Bindungsenergie der lokalisierten Frenkel-Exzitonen enthält, aus der PES aber eine Bandanpassung ionisierter Moleküle ermittelt wird. Dieses Problem wird im Folgenden näher betrachtet.

4.4. Welche ist die richtige HOMO/LUMO-Lücke?

Die größte Energielücke zwischen HOMO und LUMO besteht für den (hypothetischen) Fall eines freien Moleküls ohne Berücksichtigung von Relaxationsprozessen (*frozen orbitals*). Dies ist in Abbildung 4.9 links dargestellt. Der Abstand des LUMO zum Vakuumniveau bildet die Elektronenaffinität, der Abstand des HOMO zum Vakuumniveau das Ionisationspotential. Wird das Molekül in einen Kristall eingebaut, so polarisiert eine Ladung auf diesem Molekül die Umgebung (Abbildung 4.9 drittes Bild). Entfernt man ein Elektron aus dem HOMO, wird dessen Energie um die Polarisationsenergie P^+ angehoben, fügt man ein Elektron in das LUMO hinzu, wird dessen Energie um P^- abgesenkt. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden polarisierten Zuständen nennt man Transportenergielücke E_T . Sie ergibt sich auch aus einem Exziton mit unendlich großem Abstand von Elektron und Loch.

Die beschriebenen Polarisierungen sind allerdings schwächer, wenn sich das betrachtete Molekül an der Oberfläche befindet, da ein Teil des zu polarisierenden Mediums fehlt. Die Beiträge der Polarisation verringern sich auf $c \cdot P$ mit $0 \leq c \leq 1$. Für Anthracen beispielsweise beträgt der Unterschied der Polarisationsenergien zwischen Oberfläche und Volumen 0,3 eV [132]. Da UPS (Messung unter Ionisierung des HOMO) und IPES (Messung unter Ionisierung des LUMO) oberflächensensitive Methoden sind, kommt dieser Effekt hier zum Tragen. Man muss in diesem Fall eine neue Energielücke $E_{UPS/IPES}$ einführen.

Die Energielücke, die man aus Absorptionsspektren erhält, ist die optische Energielücke E_{opt} . Sie ist gesondert zu betrachten, da man nun von einem Einteilchenbild in ein Zweiteilchenbild wechselt. Die Bindungsenergie des entstandenen Elektron-Loch-Paares ist sehr hoch, so dass die optische Energielücke kleiner als die Transportlücke

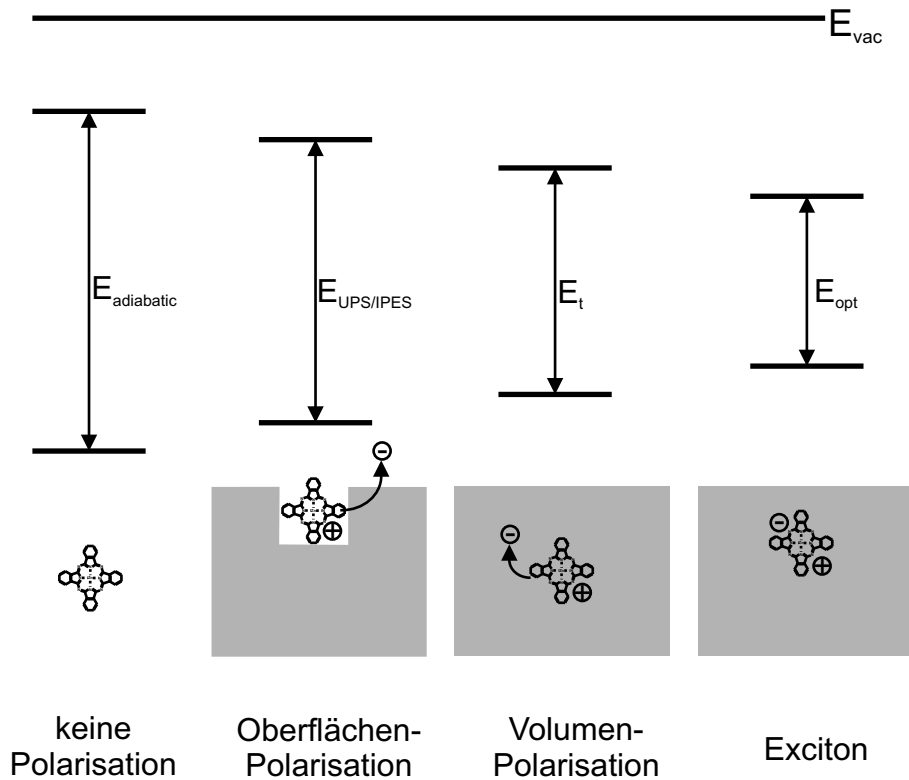


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung verschiedener Energielücken in organischen Molekülen und Molekülkristallen. Die unteren Abbildungen veranschaulichen die Umgebung des ionisierten oder angeregten Moleküls.

ist. Die Differenz zwischen Transportlücke und optischer Lücke $E_t - E_{\text{opt}}$ wird Exzitonenebindungsenergie genannt und kann in organischen Halbleitern 1 eV oder mehr betragen [17].

Zusammengefasst ist festzuhalten, dass man bei organischen Halbleitern nicht *die* Energielücke hat wie bei den anorganischen Halbleitern, sondern sich überlegen muss, welche Prozesse man wirklich beschreiben will. Dies kommt insbesondere zum Tragen, wenn man die Bandanpassung einer organisch/anorganischen Grenzfläche entwickeln will. Für die Bestimmung der Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} bedeuten diese Überlegungen, dass die Position des LUMO zunächst mit IPES ermittelt bzw. die UPS/IPES-Lücke zur Bindungsenergie des HOMO addiert werden muss. Das Ziel ist aber, durch die Ermittlung der Bandanpassung eine Entscheidungshilfe zu schaffen, welche organischen Moleküle als gute Kandidaten für einen effektiven Ladungs- oder Energietransfer in einem Komposit vorstellbar sind. In diesem Zusammenhang lässt sich festhalten, dass der unabhängige Transfer der Ladungsträger mit der Transportenergielücke beschrieben werden sollte [133], und bei einem Förster-Transfer oder Dexter-Transfer die optische Energielücke zu verwenden ist [134].

Teil III.

Ergebnisse

5. Charakterisierung der Komposite

Ein erstes Ziel bei der Herstellung der Komposite war, geeignete Parameter für die Abscheidung der Matrix, Silizium in mikrokristallinem Zustand, zu finden. Dies wurde unter Einsatz einer Lochblende zur Abschirmung des Filaments vor den Farbstoffmolekülen und ohne Lochblende versucht. Als nächster Schritt erfolgte die Anpassung der Parameter an die Kompositherstellung. Als Farbstoff kam ZnPc zum Einsatz. Für die Charakterisierung der Komposite waren dann folgende Fragestellungen von Bedeutung:

- Werden die organischen Moleküle durch die Depositionsbedingungen in ihrer Struktur verändert?
- Lässt sich mikrokristallines Silizium unter Einwirkung der Farbstoffmoleküle erhalten?
- Wird der organische Halbleiter durch die Depositionsbedingungen in seinen optischen Eigenschaften verändert?

Die Charakterisierung der Komposite wurde im Wesentlichen mit der Ramanspektroskopie und der optischen Transmission vorgenommen und ergänzt mit einigen Messungen mittels Photoelektronenspektroskopie. Mit der Ramanspektroskopie wurde einerseits die Kristallinität der Siliziumschichten und Si-Matrix kontrolliert, andererseits die ZnPc-Moleküle auf Beschädigungen untersucht. Die optische Transmission diente ebenfalls dazu, den Erhalt der Molekülstruktur zu untersuchen. Mit diesen Spektren lässt sich das Absorptionsverhalten der Kompositmaterialien überprüfen und zusätzlich die Konzentrationen der Ausgangsmaterialien in den Kompositen ermitteln.

5.1. Amorphes und mikrokristallines Silizium

Die Bildung von amorphem oder mikrokristallinem Silizium bei der Herstellung mit dem HWCVD-Verfahren ist stark von den Prozessparametern Substrattemperatur, Prozessgasdruck und Silanverdünnung in Wasserstoff abhängig. In diesem Abschnitt wird dieser Einfluss an einigen Beispielen aus Experimenten, die mit der in dieser Arbeit aufgebauten Depositionskammer durchgeführt wurden, erläutert. Das Ziel ist, die Grenzen für die Herstellung des mikrokristallinen Siliziums abzustecken, um Anhaltspunkte für die Wahl möglicher Depositionsparameter unter der Kodeposition von ZnPc zu gewinnen.

5.1.1. Der Einsatz von Blenden

Die Lochblende vor dem Filament (vgl. Abb. 3.2) diente dazu, die Farbstoffmoleküle vor der Zersetzung durch den heißen Draht zu schützen. Abbildung 5.1 zeigt die Ramanspektren von Proben, die bei verschiedenen Aufbauten der Radikalquelle erhalten wurden. Alle Schichten wurden erzeugt bei einer Substrattemperatur von 300 °C, einem

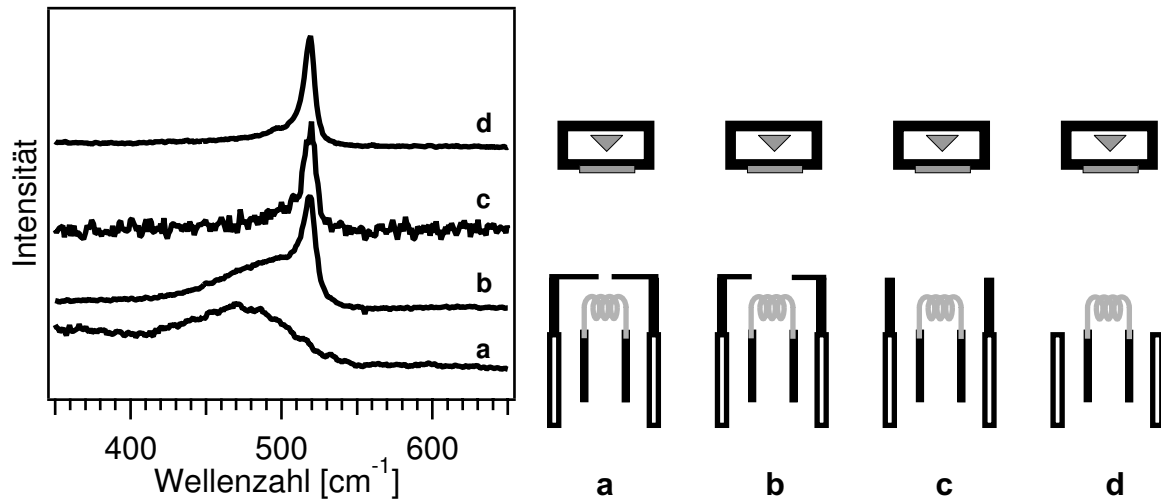


Abbildung 5.1: Silizium unter Einsatz verschiedener Blenden. Die Ramanspektren zeigen den Übergang von amorph (breite Bande mit Maximum bei 480 cm^{-1}) bei Experimenten mit einer Blende mit $2,1\text{ mm}$ Öffnung (**a**) über eine Mischphase bei Blende mit größerer Öffnung (**b**) zu mikrokristallin (Linie bei 520 cm^{-1}) bei offenem Aufbau (**c+d**).

Prozesskammerdruck von 6 Pa und einer Silankonzentration von 1% . Der Abstand zwischen Filament und Substrat betrug 6 cm . Das Spektrum aus Aufbau **a** wird mit einer Blende mit einer kreisrunden Öffnung von $2,1\text{ mm}$ Durchmesser erhalten. Dann folgen eine Blende mit einer Öffnung von $3 \times 10\text{ mm}$ (**b**), ein Kupfersegment zum Schutz vor Wärmeabstrahlung zur Seite ohne Blende (**c**) und das nicht abgeschirmte Filament (**d**).

Im Fall der Blende mit $2,1\text{ mm}$ Öffnung erhält man im Ramanspektrum eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 480 cm^{-1} . Diese breite Bande belegt die Bildung von amorphem Silizium. Bei der Blende mit $3 \times 10\text{ mm}$ Öffnung erscheint eine zusätzliche, schmale Bande mit einem Maximum bei 520 cm^{-1} , die auf (mikro-)kristallines Silizium hindeutet. Die Versuche ohne Blenden liefern ein Ramanspektrum, das nur noch die schmale Bande zeigt. Dies belegt, dass sich mikrokristallines Silizium mit sehr hohem kristallinem Anteil gebildet hat.

Diese Beispiele zeigen, dass man mit zunehmender Abschirmung des Filaments durch eine Lochblende den amorphen Anteil in den Siliziumschichten erhöht. Eine Ursache könnte sein, dass die Substrattemperatur durch die geringere Wärmeeinstrahlung des glühenden Drahtes herabgesetzt wird. Weiterhin verändert der Einsatz der Blenden die Gasreaktionen durch eine Abtrennung des Reaktionsraumes vom Depositionsraum. Die Bildung von amorphem Silizium wurde in zahlreichen Experimente an Lochblenden mit verschiedenen Blendenöffnungen unter verschiedenen Silankonzentrationen, Prozessdrücken und Substrattemperaturen gefunden. Für die Herstellung mikrokristallinen Siliziums war stets die Deposition mit offenem Aufbau notwendig.

5.1.2. Einfluss der Depositionsparameter mit offenem Aufbau

Die Abbildungen 5.2 **a-c** zeigen Ramanspektren, die die Einflüsse der Depositionsparameter Substrattemperatur, Silankonzentration und Prozessdruck auf das Wachstum der Siliziumschichten zusammenfassen. Die Versuche wurden mit Aufbau **c** in Abbildung 5.1 durchgeführt. Abbildung 5.2 **a** zeigt Ramanspektren von Proben, die bei Substrattemperaturen von 300, 270 und 235 °C bei 1 % Silankonzentration und 6 Pa Prozessdruck erhalten wurden. Bei allen Substrattemperaturen findet man mikrokristallines Silizium mit einem hohen kristallinen Anteil. Abbildung 5.2 **b** zeigt Ramanspektren von Proben, die bei Silankonzentrationen von 1, 2 und 5 % unter einem Prozessdruck von 6 Pa und einer Substrattemperatur von 300 °C hergestellt wurden. Man erhält mikrokristallines Silizium mit einem hohen kristallinen Anteil, wobei bei einer Silankonzentration von 5 % der amorphe Anteil etwas erhöht ist (Pfeil).

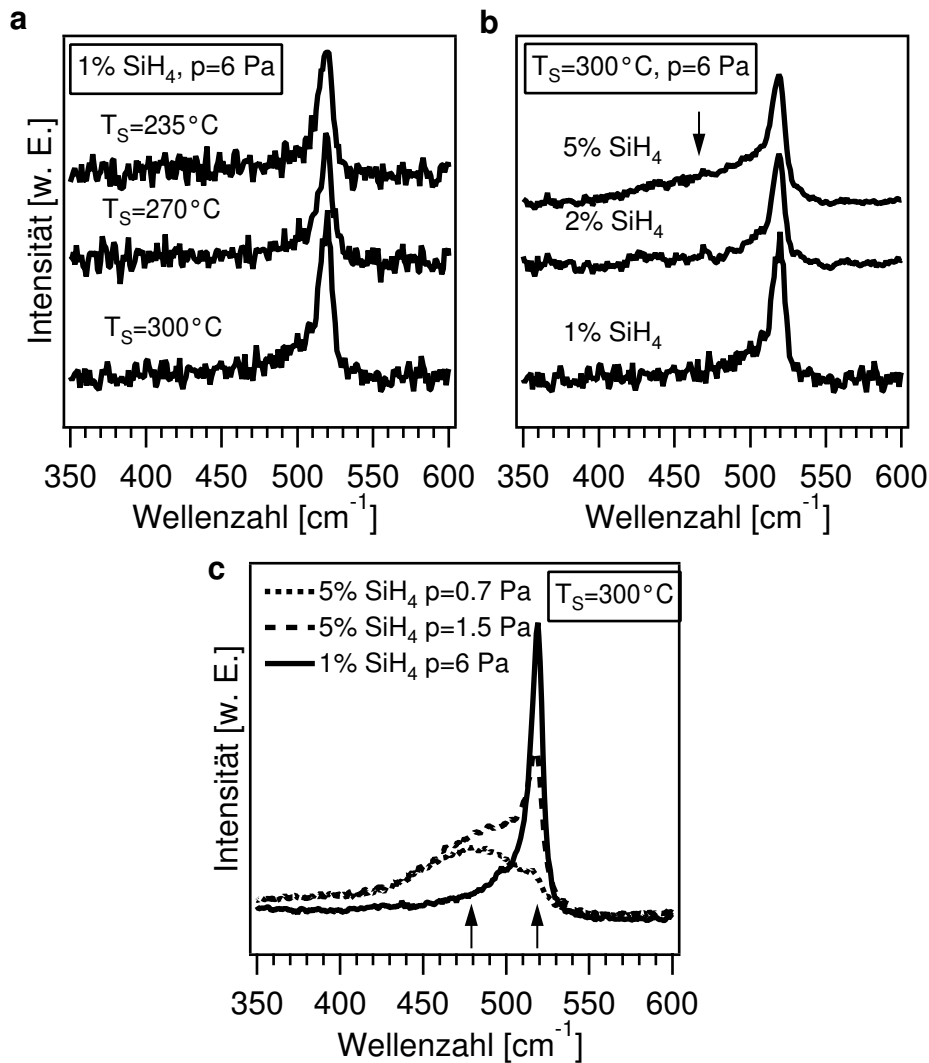


Abbildung 5.2: **a** Ramanspektren von Silizium, hergestellt bei verschiedenen Substrattemperaturen **b** Ramanspektren von Silizium, hergestellt mit verschiedenen Silankonzentrationen **c** Ramanspektren von Silizium, hergestellt unter verschiedenen Silankonzentrationen und Drücken.

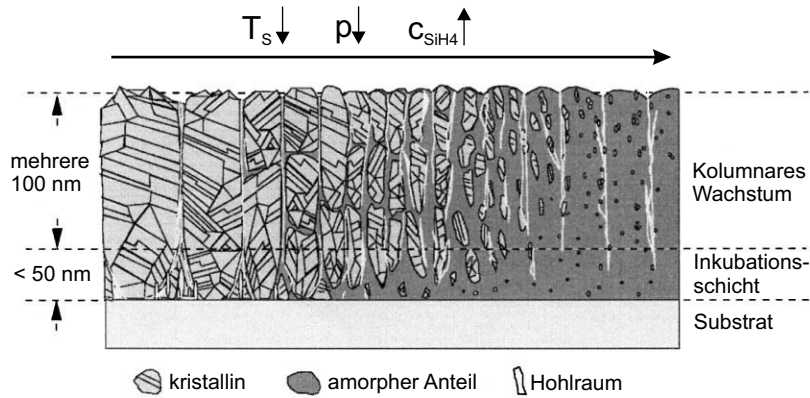


Abbildung 5.3: Einfluss der Prozessparameter Substrattemperatur T_s , Prozessdruck p und Silankonzentration c_{SiH_4} auf die Morphologie einer mikrokristallinen Siliziumschicht.

Abbildung 5.2 c zeigt Ramanspektren von Proben, die mit verschiedenen Silankonzentrationen und Prozessdrücken hergestellt wurden. Das Spektrum mit 1 % Silan und 6 Pa Depositionsdruck zeigt mikrokristallines Silizium, bei einem Depositionsdruck von 1,5 Pa und 5 % Silan erhält man eine Übergangsphase mit einem deutlichen amorphen Anteil, und bei der gleichen Silanverdünnung, aber weiter verringertem Depositionsdruck auf 0,7 Pa ist nur noch ein kleiner Rest kristallinen Anteils erkennbar. Die Spektren zeigen, dass im gewählten Parameterbereich der Prozessdruck den empfindlichsten Faktor in Bezug auf das kristalline Wachstum darstellt.

Der Einfluss der Depositionsparameter Substrattemperatur, Prozessgasdruck und Silankonzentration auf die Morphologie einer mikrokristallinen Siliziumschicht ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt. Es zeigt sich ein Übergang von mikrokristallinem Wachstum mit hohem kristallinem Anteil zu amorphem Wachstum durch Verringerung von Substrattemperatur und Prozessdruck sowie einer Erhöhung des Silangehalts. Zusätzlich können in den Schichten Hohlräume auftreten. Je höher der amorphe Anteil in den Schichten, desto größer ist die Inkubationsschicht, d.h. das amorphe Wachstum zu Beginn des Prozesses. Der Übergang von kristallinem zu amorphem Wachstum ist fließend und hängt immer von mehreren Prozessparametern, die sich gegenseitig beeinflussen können.

In Absorbanzspektren von mikrokristallinem und amorphem Silizium wurde überprüft, ob man auch mit dieser Methode die Phasen unterscheiden kann. Weiterhin wurde eine Korrelation von Absorbanz und Schichtdicke der Siliziumschichten gesucht, um später in den Kompositen die Konzentrationen von Farbstoff zu Silizium abschätzen zu können. Abbildung 5.4 a zeigt die Absorbanzspektren von mikrokristallinem und amorphem Silizium mit Schichtdicken von ca. 110 nm, gemessen in Transmission. Die Schichtdicke wurde mit einem Dektak IIA Profilometer an einer Kante, die von einem Unterlegscheibe zur Befestigung der Probe gebildet wurde, bestimmt. Bei beiden Spektren steigt die Absorbanz zu kleineren Wellenlängen stetig an. Die Absorbanz des amorphen Siliziums liegt bei Wellenlängen, die größer als die Beweglichkeitslücke von etwa 730 nm (1,7 eV) sind, bei kleineren Werten als die Absorbanz mikrokristallinen Siliziums. Bei kleineren Wellenlängen steigt sie stärker an als die Absorbanz von

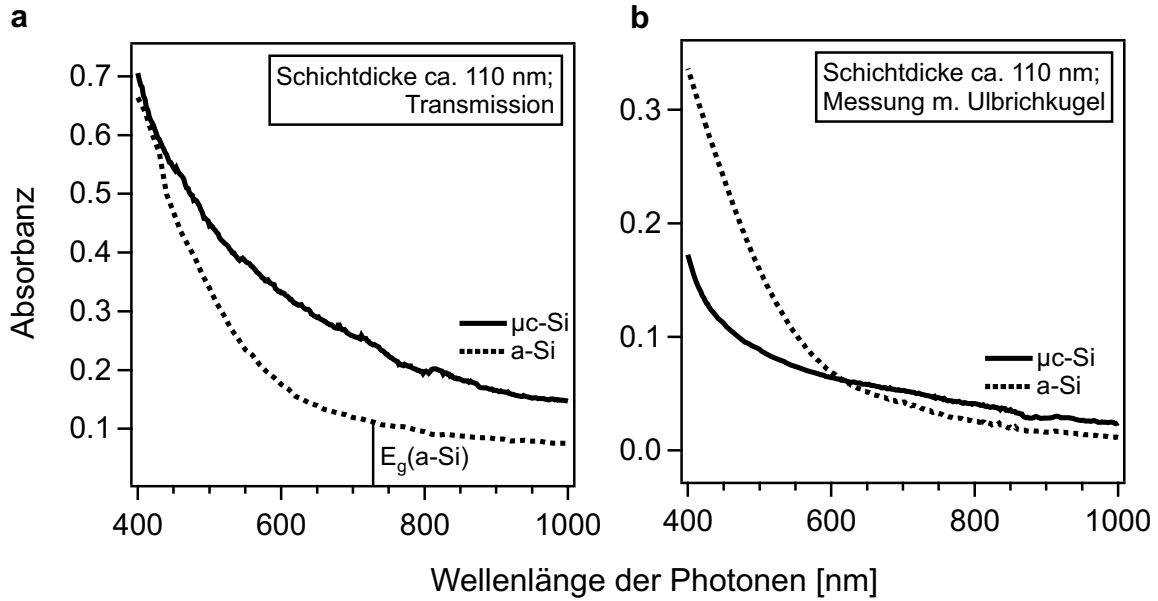


Abbildung 5.4: **a** Absorbanzspektren von mikrokristallinem und amorphem Silizium mit Schichtdicken von ca. 110 nm. Die Energielücke von amorphem Silizium liegt im gemessenen Wellenlängenbereich bei 690 nm (1,7 eV), die Energie von mikrokristallinem Silizium mit etwa 1,1 eV liegt außerhalb des Messbereichs. **b** Absorbanz der gleichen Spektren durch Messung von Transmission und Remission mit einer Ulbrichkugel.

mikrokristallinem Silizium. Werte für die Absorptionskoeffizienten aus der Literatur zeigen, dass die Absorption von amorphem und mikrokristallinem Silizium um 730 nm etwa gleich sein müssten (siehe Abbildung 1.9). Grund für die große Differenz in den Messungen bei dieser Wellenlänge könnte eine unterschiedliche Streuung der Proben durch unterschiedliche Rauigkeit sein. Um dies zu überprüfen, wurden optische Spektren der Schichten zusätzlich mit einer Ulbrichkugel gemessen, die die Messung der totalen Transmission T oder Remission R im gesamten Raumwinkel zulässt. Es können mit dieser Messung Verluste, die in einer Transmissionsmessung mit einem Punktdetektor durch Streuung und Reflektion auftreten, vermieden werden.

Die Absorbanzspektren aus den Messungen mit der Ulbrichkugel zeigt Abbildung 5.4 **b**. Die Kurven kreuzen sich bei 600 nm und weisen bei höheren Wellenlängen ähnliche Werte auf. Sie entsprechen den Verläufen der Absorption nach Abbildung 1.9 besser als die Spektren, die aus den Messungen ohne Ulbrichkugel erhalten wurden. Die Differenz zu den Absorbanzen in Abbildung 5.4 **a** ist demnach auf Verluste durch Streuung und Reflektion zurückzuführen.

Eine quantitative Betrachtung der Absorbanzen wurde bei 690 nm vorgenommen. Bei dieser Wellenlänge weist das mikrokristalline Silizium in Abbildung 5.4 **a** eine Absorbanz von 0,26 auf. Mit Gleichung 3.12 und einer Schichtdicke von 110 nm erhält man einen Absorptionskoeffizienten von $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Für amorphes Silizium betragen die Werte 0,13 für die Absorbanz und $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ für den Absorptionskoeffizienten. Durch die Messung mit der Ulbrichkugel erhält man für die mikrokristalline Schichten eine Absorbanz von 0,053 und einen Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, für die

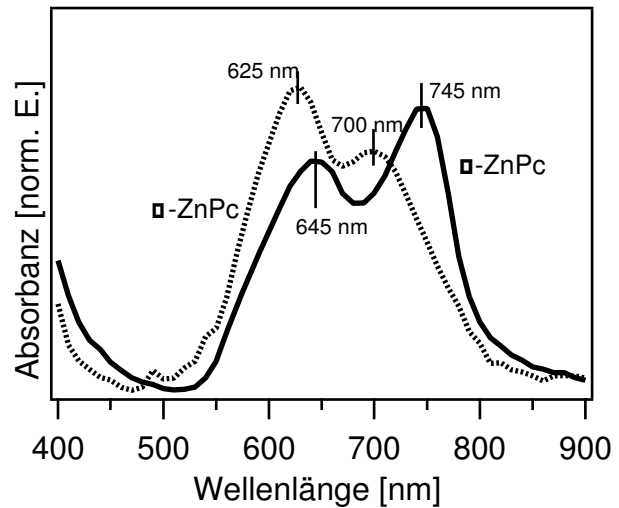


Abbildung 5.5: Absorbanzspektren von α - und β -ZnPc im Bereich der Q-Bande. Die energetische Lage der Maxima ist eingezeichnet.

amorphe Schichten eine Absorbanz von 0,043 und einen Absorptionskoeffizienten von $0,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Die korrigierten Werte für amorphes und mikrokristallines Silizium sind also fast gleichgroß, und die Streuungs- und Reflektionsverluste bei der mikrokristallinen Schicht machen einen Faktor 5 aus. Literaturwerte für mikrokristallines Silizium für den Absorptionskoeffizienten z. B. aus Abbildung 1.9 liegen sogar bei nur $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichungen können von experimentellen Unsicherheiten bei der Schichtdickenbestimmung und der Messung mit der Ulbrichkugel herrühren.

Die Absorptionskoeffizienten werden für Berechnungen der Farbstoffkonzentrationen in den Kompositen benötigt. Durch die oben dargestellten Messungen konnte der Unterschied in den Absorbanzwerten für mikrokristallines und amorphes Silizium auf Verluste durch Streuung zurückgeführt werden. Die Unterscheidung der beiden Phasen mit Absorbanzspektrum stellt keine gute Option dar. Für die Komposite wurde angenommen, dass die Streuung ähnlich hohe Beiträge wie in der mikrokristallinen Probe liefert. Deshalb wurde im folgenden für die Bestimmung der Zusammensetzung der Komposite ein Absorptionskoeffizient von $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bei 690 nm verwendet.

5.2. Charakterisierung der ZnPc-Filme

In Abbildung 5.5 sind die Absorbanzspektren von α - und β -ZnPc dargestellt. Die Schicht aus α -ZnPc wurde durch Aufdampfen des Farbstoffs bei Raumtemperatur erhalten, im Fall von β -ZnPc betrug die Substrattemperatur 200 °C. Die Spektren weisen die für viele Phthalocyanine charakteristischen zwei Maxima auf (Kapitel 1). Für α -ZnPc liegen die Maxima bei 625 und 700 nm, für β -ZnPc bei 645 und 745 nm. Umgerechnet in Energien bedeutet das eine Aufspaltung der Maxima von 0,26 eV für β -ZnPc und 0,21 eV für α -ZnPc. Der Verlauf der Spektren und die Lage der Maxima stimmen mit Literaturdaten überein [135].

Abbildung 5.6 zeigt das Ramanspektrum von α -ZnPc zusammen mit einem Spektrum von ZnPc-Pulver aus der Literatur [113]. Die Anregungswellenlänge betrug jeweils 632,8 nm. Die intensivsten Linien liegen bei 481, 677, 747, 1339 und 1506 cm^{-1} . Die Spektren aus der eigenen Messung und aus der Literatur in unterer Messung zeigen

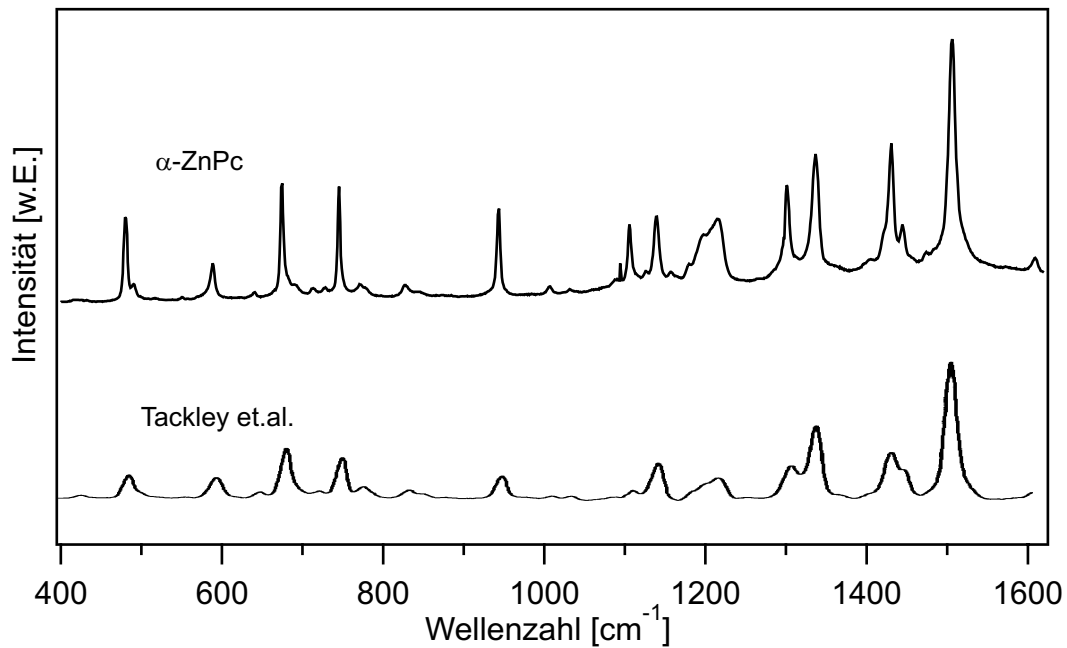


Abbildung 5.6: Ramanspektren von β -ZnPc auf Glas. Der Einsatz zeigt das Spektrum wie gemessen, mit einer zu höheren Wellenzahlen ansteigenden Fluoreszenzbande; ebenfalls dargestellt ist ein Spektrum aus Literaturdaten [113].

eine gute Übereinstimmung der Ramanlinien. Die geringere Breite der Linien könnte an dem Unterschied einer pulverförmigen Probe zu einer aufgedampften Schicht, an der besseren Auflösung des Ramanspektrometers oder an der Verwendung von ZnPc hoher Reinheit für die Herstellung der Komposite liegen.

In Abbildung 5.7 sind Ramanspektren von zwei α -ZnPc-Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke und von einer β -ZnPc-Probe dargestellt. Die Schichtdicke der dünnen α -ZnPc-Schicht beträgt etwa 20 nm, die der dicken Schicht über 500 nm. Es zeigt sich, dass der Fluoreszenzuntergrund bei der dünnen Schicht nahezu verschwunden ist. Dies deutet auf einen Grenzflächeneffekt zwischen Farbstoffschicht und Glassubstrat hin, der in hinreichend dünnen Schichten zum Tragen kommt. Das Löschen der Fluoreszenz könnte über einen strahlungslosen Rekombinationsprozess der Exzitonen an der Grenzfläche ablaufen [136]. Zu dieser Erklärung passt eine Diffusionslänge der Exzitonen im ZnPc von 30 nm [60].

Weiterhin werden in Abbildung 5.7 die Spektren der α -ZnPc-Schicht mit einer Schichtdicke von 500 nm mit einer Schicht von β -ZnPc mit einer Schichtdicke von 70 nm verglichen. Die Spektren weisen leichte Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Ramanlinien auf. Die stärkste Ramanlinie bei β -ZnPc liegt bei 677 cm^{-1} , während im Spektrum von α -ZnPc die Linie bei 1506 cm^{-1} die intensivste ist. Diese Intensitätsunterschiede deuten auf die unterschiedliche Resonanzverstärkung in den beiden ZnPc-Modifikationen hin. Tackley et al. [113] haben Ramanspektroskopie an vier Modifikationen von Kupferphthalocyanin vorgenommen. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 514,5 nm, bei der CuPc kaum absorbiert. Die Spektren zeigen wenig Unterschiede und keine Veränderung der Intensitätsverhältnisse zwischen den Modifikationen. Dies zeigt, dass die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Ramanlinien

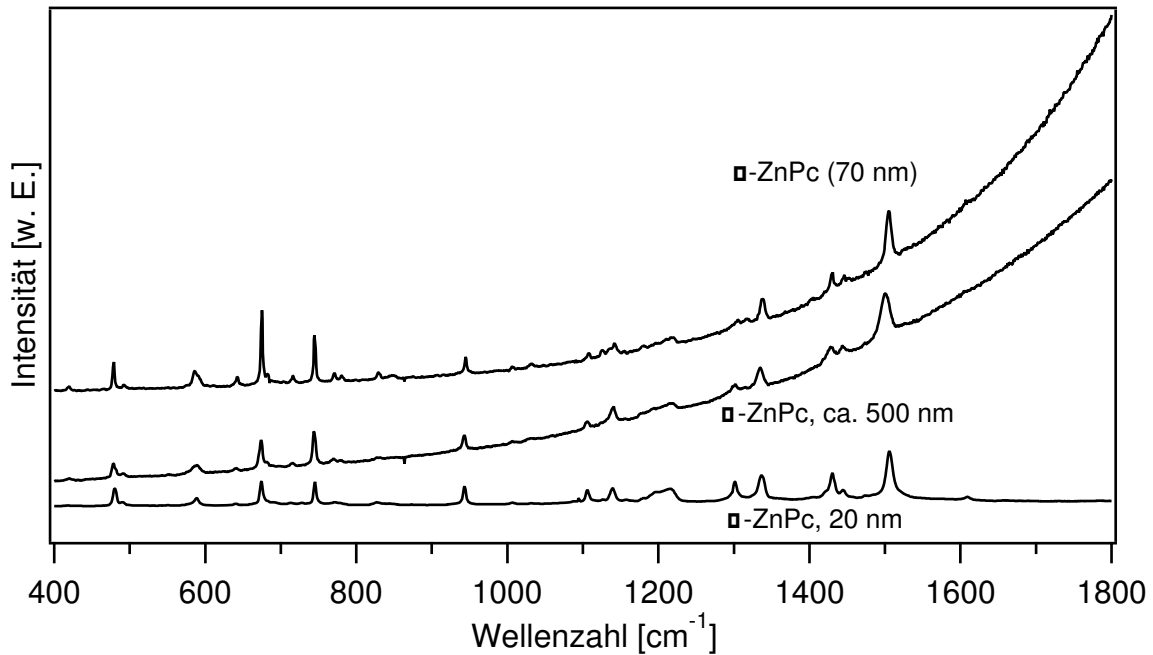


Abbildung 5.7: Ramanspektren von zwei α -ZnPc-Schichten verschiedener Dicke und einer β -ZnPc-Schicht auf Glas.

von α -ZnPc und β -ZnPc nicht auf Änderung der Schwingungsmoden durch strukturelle Effekte zurückzuführen ist, sondern auf die Änderung der Resonanzeigenschaften. Als qualitative Erklärung sei ein Zusammenhang hergestellt zwischen den elektronischen Übergängen im ZnPc (Q-Bande) und den Schwingungsmoden. Mit elektronischen Übergängen bzw. Resonanz der Q-Bande ist eine leichte Verschiebung der Elektronendichte von den äußeren Benzolringen auf die Stickstoffatome im inneren Ring verbunden (siehe Abbildung 1.11). Streuung an Schwingungsmoden, die vornehmlich auf dem inneren Ring lokalisiert sind, werden verstärkt [136]. Dies ist für die B_1 -Bande bei 1505 cm^{-1} der Fall, wie man in Abbildung 3.8 **b** erkennen kann. Aus Abbildung 5.7 war abzulesen, dass bei α -ZnPc das Intensitätsverhältnis der Ramanlinie 1505 cm^{-1} zur Ramanlinie bei 677 cm^{-1} höher ist als bei der β -ZnPc-Schicht. Die Ramanlinie bei 677 cm^{-1} hat A_1 -Symmetrie. Die Verstärkung der B_1 -Ramanlinie aufgrund der Resonanz fällt also bei α -ZnPc höher aus als bei β -ZnPc. Abbildung 5.5 zeigt, dass bei $632,8\text{ nm}$ α -ZnPc auch eine stärkere Absorption zeigt. Es ist deshalb naheliegend, für α -ZnPc eine höhere Verstärkung der Ramanlinie bei 1505 cm^{-1} zu erwarten. Für eine quantitative Beschreibung der Resonanzverstärkung sind die Vorgänge zu komplex, um hier im Detail ausgewertet werden zu können.

5.3. Vorexperimente: Abscheidung von Schichtstrukturen

Vor endgültiger Genehmigung des Projektes sollte geklärt werden, ob es überhaupt möglich ist, eine mikrokristalline Siliziumschicht auf ZnPc abzuscheiden. Hierzu wurden ZnPc-Schichten von etwa 50 nm Dicke auf ein Glassubstrat aufgebracht und diese Schichten dann in einer schon bestehenden Depositionskammer am HMI in Berlin mit

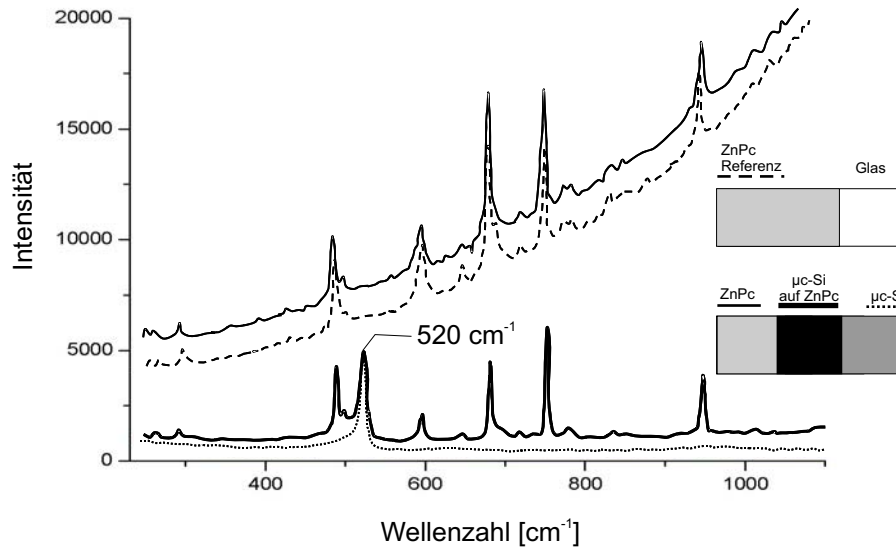


Abbildung 5.8: Ramanspektren einer ZnPc-Schicht auf Glas als Referenzspektrum, und von einer Probe, die durch Abscheidung von mikrokristallinem Silizium auf ZnPc und Glas erhalten wurde. Durch Abdecken eines Teils des Substrates während der Abscheidungen entstanden auf der Probe die Bereiche ZnPc auf Glas, mikrokristallines Silizium auf ZnPc und mikrokristallines Silizium auf Glas. Messungen von Projektpartnern des HMI Berlin.

mikrokristallinem Silizium unter den dort üblichen Abscheideparametern beschichtet. Die Präparationen und anschließenden Ramanmessungen wurden von den Projektpartnern am HMI in Berlin durchgeführt.

Abbildung 5.8 zeigt die zugehörigen Ramanspektren. Als Referenzspektrum dient die Messung einer ZnPc-Schicht auf Glas. Als Substrat für die Abscheidung von mikrokristallinem Silizium wurde eine zu zwei Dritteln mit ZnPc bedeckte Glasscheibe verwendet. Während der Abscheidung von mikrokristallinem Silizium wurde wiederum ein Drittel der ZnPc-Schicht abgedeckt, so dass die Bereiche ZnPc auf Glas, mikrokristallines Silizium auf ZnPc und mikrokristallines Silizium auf Glas entstanden. Die ZnPc-Schichten auf Glas von Referenz und Schichtfolge zeigen eine gute Übereinstimmung der Ramanlinien und des Untergrunds. Der Untergrund stammt von der Fluoreszenz, die durch Messung mit einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm erzeugt wird. Das Spektrum von mikrokristallinem Silizium auf Glas zeigt eine einzelne Ramanlinie bei 520 cm^{-1} , die die hohe Kristallinität der abgeschiedenen Schicht anzeigt. Das Spektrum aus dem mittleren Bereich enthält Signale der abgeschiedenen Siliziumschicht und von ZnPc. Der Vergleich zeigt, dass die Linien des ZnPc erhalten bleiben, die ZnPc-Schicht unter den Abscheidungsbedingungen also nicht zersetzt wird. Zusätzlich ist die Ramanlinie bei 520 cm^{-1} zu erkennen, die belegt, dass sich mikrokristallines Silizium auf ZnPc aufwachsen lässt.

Das überlagerte Spektrum unterscheidet sich vom Spektrum des ZnPc aber durch ein fast vollständiges Verschwinden des Fluoreszenzuntergrunds. Dieses Löschen der Fluoreszenz könnte ein Hinweis darauf sein, dass durch den Laser im ZnPc angeregte Elektron-Loch-Paare nicht wieder strahlend rekombinieren, sondern die Grenzfläche

zum Silizium erreichen und dort in die Bänder des Siliziums injiziert werden. Die Beobachtung einer gelöschten Fluoreszenz wurde in den folgenden Experimenten häufig gemacht. Umfassend diskutiert wird der Effekt am Ende dieses Kapitels.

5.4. Kodeponierte Komposite

5.4.1. Anpassung der Abscheidebedingungen an die Kodeposition des Farbstoffs

An dieser Stelle sei zusammengefasst, in welcher Weise sich die Prozessbedingungen auf die Deposition mikrokristallinen Siliziums und auf das Koverdampfen des Farbstoffs auswirken:

- Substrattemperatur: je kälter das Substat, desto schwieriger ist es, mikrokristallines Silizium herzustellen; je heißer das Substrat, desto weniger ZnPc haftet auf der Probe.
- Depositionsdruck: ein hoher Druck ist vorteilhaft für die Abscheidung von $\mu\text{c-Si}$, verlangt aber eine höhere Verdampfungsrate der Farbstoffquelle; die organischen Moleküle erfahren häufiger Stöße mit Molekülradikalen des Silans und des Wasserstoffs.
- Der vollständige Schutz der organischen Moleküle vor dem Filament erfordert die Abschirmung durch eine Lochblende. Die Herstellung von mikrokristallinem Silizium ist mit der Lochblende nicht möglich
- Organische Moleküle auf der Oberfläche könnten das Wachstum von Silizium beeinflussen.

Diese Ergebnisse stammen aus einer Vielzahl von Experimenten und unter Variation der Prozessparameter. Ausgewählte Ergebnisse werden dann in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Ein Ergebnis in der Herstellung von amorphem und mikrokristallinem Silizium war, dass sich Silizium unter Verwendung einer Lochblende nicht mikrokristallin abscheiden ließ. Um den Einfluss des glühenden Drahtes auf die Farbstoffmoleküle zu minimieren, wurden zunächst Versuche unter Einsatz der Lochblende durchgeführt.

5.4.2. Herstellung von Kompositen mit Lochblende

In diesem Kapitel werden zwei Proben vorgestellt, die durch Kodeposition mit einer Lochblende zur Abschirmung des Filaments erhalten wurden. Eine Probe wurde durch Abscheidung auf einem Glassubstrat hergestellt, die andere Probe für Messungen mit Photoelektronenspektroskopie auf SnO_2 .

Das Ramanspektrum des Komposits, das auf einem Glassubstrat hergestellt wurde, zeigt Abbildung 5.9, zusammen mit dem Ramanspektrum von $\beta\text{-ZnPc}$. Es wurde ein Ramanspektrum von ZnPc in der β -Modifikation als Vergleichsspektrum gewählt, da die Deposition bei einer Substrattemperatur von 240°C erfolgte, die die Hochtemperaturphase erwarten lässt.

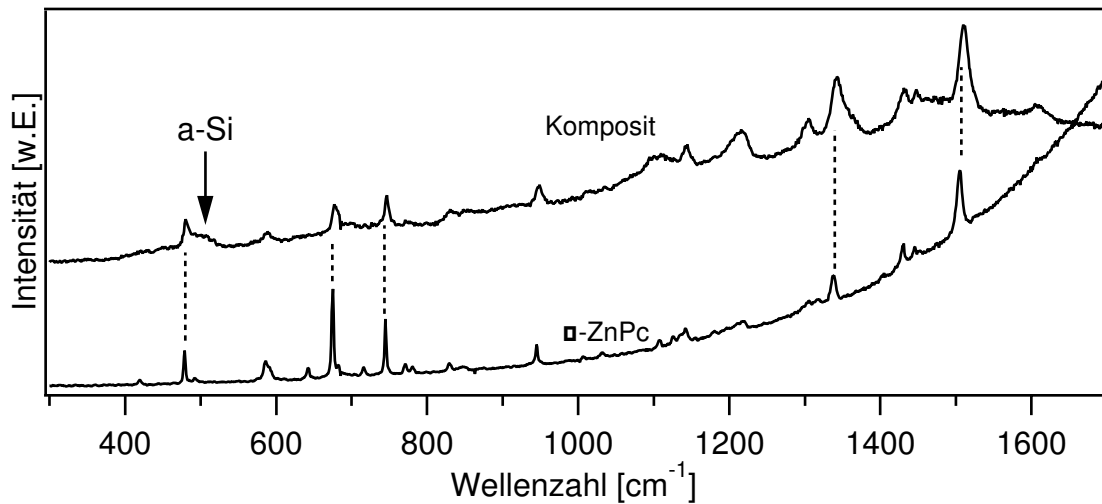


Abbildung 5.9: Ramanspektrum eines Komposits, das durch Kodeposition von ZnPc und Si aus der abgeschirmten Radikalquelle hergestellt wurde. Als Vergleichsmessung ist ein Ramanspektrum von β -ZnPc hinzugefügt.

Das Ramanspektrum von β -ZnPc setzt sich aus einem (Fluoreszenz-) Untergrund und den charakteristischen Linien zusammen, die eine Identifizierung des Farbstoffmoleküls möglich machen. In der Abbildung sind die fünf stärksten Linien der Spektren verglichen. Man sieht, dass sie im Spektrum des Komposits erhalten bleiben und in ihrer Lage übereinstimmen. Veränderungen zeigen sich im Wesentlichen in einem reduzierten Untergrund, einer zusätzlichen breiten Bande bei ca. 500 cm^{-1} und in veränderten Intensitätsverhältnissen zwischen den Linien. Die Änderung der Intensitätsverhältnisse lässt sich besonders deutlich an den Linien bei 675 cm^{-1} und 1505 cm^{-1} ablesen. Die zusätzliche breite Bande bei ca. 500 cm^{-1} lässt auf amorphes Silizium schließen.

Aus dem Ramanspektrum des Komposits auf einem Glassubstrat in Abbildung 5.9 lässt sich zunächst festhalten, dass alle Ramanlinien im Komposit erhalten bleiben und keine neuen Linien entstehen. Es kann deshalb darauf geschlossen werden, dass die Moleküle unter den Prozessbedingungen nicht zerstört werden. Das Löschen der Fluoreszenz könnte auf einen Ladungstransfer zurückgeführt werden.

Informationen zum ZnPc durch optische Transmissionsmessungen konnten an dieser Probe nicht gewonnen werden, da die Strukturen von ZnPc zu stark durch Interferenzeffekte überlagert wurden.

SnO_2 bildet ein transparentes, elektrisch leitfähiges Substrat, durch dessen Verwendung sowohl Transmissionsmessungen als auch photoelektronenspektroskopische Messungen ohne Aufladungen durchgeführt werden können. Ein Nebenaspekt ist, dass SnO_2 eine gute thermische Leitfähigkeit (im Vergleich zu Glas) besitzt. Befestigt man die Probe mit einer Schraube auf einer Seite, wird durch den Wärmeeintrag der Unterlegscheibe ein Temperaturgradient geschaffen, der zu einem Farbstoff-Konzentrationsgradienten im Komposit führt. Damit bietet sich die Möglichkeit, unterschiedliche Konzentrationen an einer Probe zu untersuchen.

Abbildung 5.10 zeigt Ramanspektren des Komposits an vier verschiedenen Stellen der Probe. Zu den vier Spektren des Komposits ist noch ein Spektrum von β -ZnPc

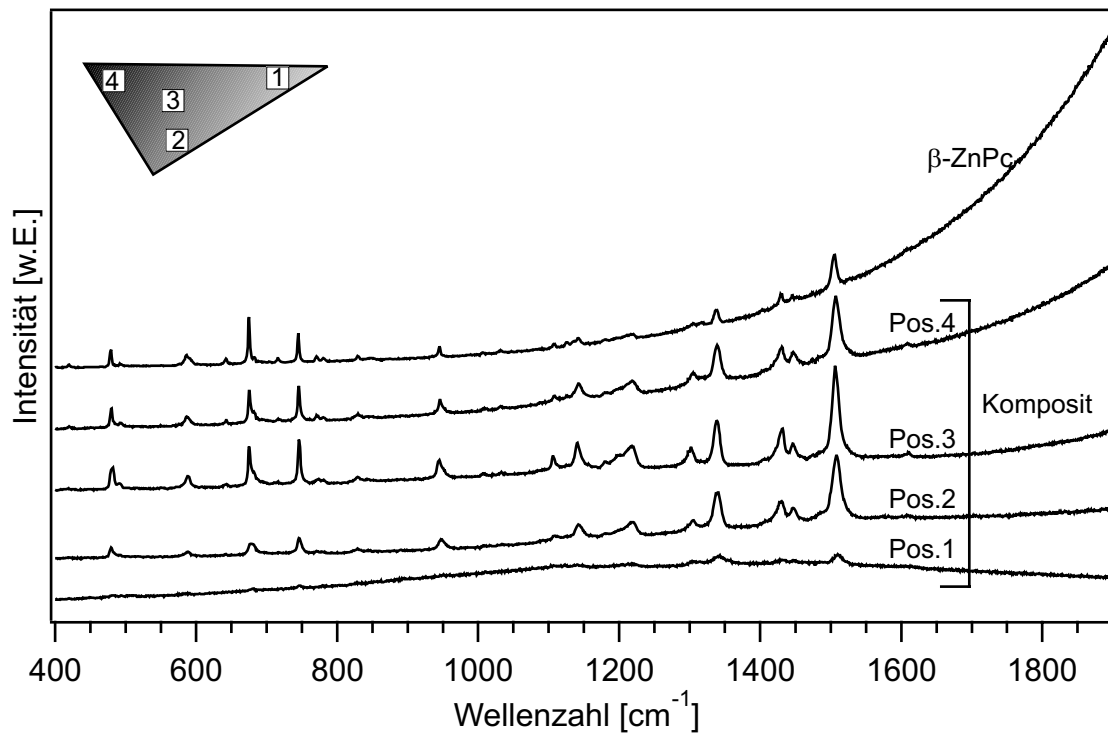


Abbildung 5.10: Ramanspektren an verschiedenen Stellen eines Komposits mit einem Farbstoff-Konzentrationsgradienten. Die dunklen Stellen auf der Probe stellen eine höhere Konzentration des ZnPc dar, während die helleren zunehmend Si anzeigen. Als Vergleich ist ein Ramanspektrum von β -ZnPc hinzugefügt.

hinzugefügt. Position 1 liegt im hellen Bereich, in der Nähe der Unterlegscheibe. Das zugehörige Spektrum zeigt nur eine sehr geringe Menge an Farbstoff, erkennbar an den stärksten Linien bei 1339 cm^{-1} und 1505 cm^{-1} . Die Spektren der anderen Zusammensetzungen zeigen alle Linien von ZnPc. Weiterhin kann man erkennen, dass die Fluoreszenzbande zu geringeren Farbstoffkonzentrationen abnimmt, und sich die Verhältnisse der Linienintensitäten zwischen den verschiedenen Konzentrationen unterscheiden. Die Verringerung der Fluoreszenz könnte darauf hinweisen, dass sich mit der Erhöhung des Siliziumanteils kleinere Farbstoffstrukturen in der Siliziummatrix ausbilden, und ein direkter Kontakt zwischen ZnPc und Si zum Löschen der Fluoreszenz führt.

In Abbildung 5.11 sind die Intensitäten der stärksten Linien von β -ZnPc und des Komposits an den Stellen 2 und 4 dargestellt, indem auf die jeweilige Intensität der Ramanlinie bei 1505 cm^{-1} normiert wurde. Man erkennt, dass bei β -ZnPc die Intensitäten der Linien bei 675 und 745 cm^{-1} vergleichbar mit der Linie bei 1505 cm^{-1} sind. Bei den Kompositen verläuft das Intensitätsverhältnis zwischen 1500 und 1100 cm^{-1} ähnlich dem der reinen ZnPc-Schicht, ist bei kleineren Wellenzahlen aber abgeschwächt, und zwar in unterschiedlicher Höhe. Dies ist auf veränderte Resonanzeigenschaften zurückzuführen, wie sie auch beim Vergleich von α - und β -ZnPc beobachtet wurden. Im Komposit könnte auch das Wachsen des Molekülkristalls in verschiedenen Modifikationen die Ursache der veränderten Resonanzeigenschaften sein. Ob verschiedene Modifikationen vorliegen, werden die Absorbanzspektren klären (s.u.). Eine weitere Möglichkeit für die veränderten Resonanzeigenschaften wäre der Einfluss der Grenzfläche zur Sili-

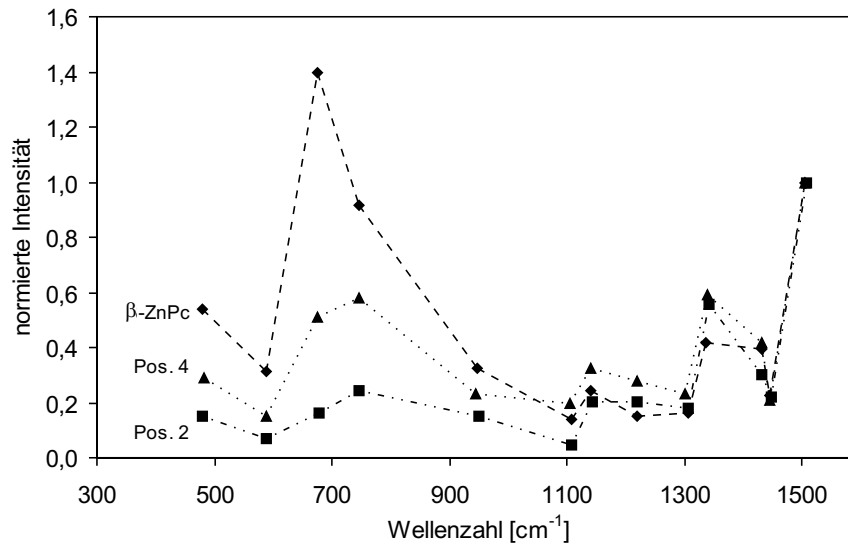


Abbildung 5.11: Vergleich der Intensitäten ausgesuchter Ramanlinien von β -ZnPc und dem Komposit an zwei Stellen. Die Intensitäten sind auf die Ramanlinie bei 1505 cm^{-1} normiert.

ziummatrix auf die Resonanz.

Eine Siliziumkomponente lässt sich in den Ramanspektren in Abbildung 5.10 zunächst nicht oder nur ansatzweise ausmachen (die unten erläuterten XP-Spektren zeigen an, dass Silizium an allen Stellen der Probe vorhanden war). Der Bereich um 500 cm^{-1} ist in Abbildung 5.12 noch einmal hervorgehoben. Zusätzlich ist das Ramanspektrum des Komposits, das auf einem Glassubstrat abgeschieden wurde, hinzugefügt. Man erkennt in den Spektren des Komposits auf SnO_2 keine Banden des Siliziums, außer im Spektrum der Stelle, an der fast kein Farbstoff vorhanden ist. Im Komposit, das auf Glas hergestellt wurde, ist hingegen eine deutliche Bande zu sehen. Das Maximum der Bande liegt allerdings nicht bei 480 cm^{-1} , was auf amorphes Silizium hindeuten würde, sondern bei 500 cm^{-1} . In der Literatur stößt man bei der Zuordnung einer Siliziumbande bei dieser Wellenzahl auf verschiedene Möglichkeiten. Zum einen wird eine dritte Komponente in Ramanspektren von mikrokristallinem Silizium bei 495 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} beschrieben, die eine große Halbwertsbreite von etwa 20 cm^{-1} aufweist. Houben et al. verweist in diesem Zusammenhang auf Silizium in der Wurtzit-Struktur [27][137], das in Korngrenzbereichen auftritt. Eine andere Erklärung gibt Brühne [138], der diese Komponente auf die Reflektion an Kristallitoberflächen zurückführt. Zum anderen ist bekannt, dass Verspannungen im Gitter zu Verschiebungen der Ramanlinie führen können. Dombrowski [139] untersuchte Verspannungen in Silizium unter verschiedenen Prozessschritten bei der Waferbearbeitung. Die gefundenen Verschiebungen sind allerdings relativ klein. Größere Verschiebungen erhält man, wenn das Gitter in höherem Maße gestört wird, wie z. B. in Legierungen. Der Beitrag der Si-Si-Bindung in einer Si-Ge-Legierung liegt bei 500 cm^{-1} [140]. Eine Erklärung für die Lage der Siliziumbande im Komposit bei 500 cm^{-1} wäre, dass das Wachstum des Siliziums durch die Kodeposition des Farbstoffs sehr stark gestört wird.

Weitere strukturelle Aussagen zu den Kompositen auf SnO_2 -Substrat sollen Absor-

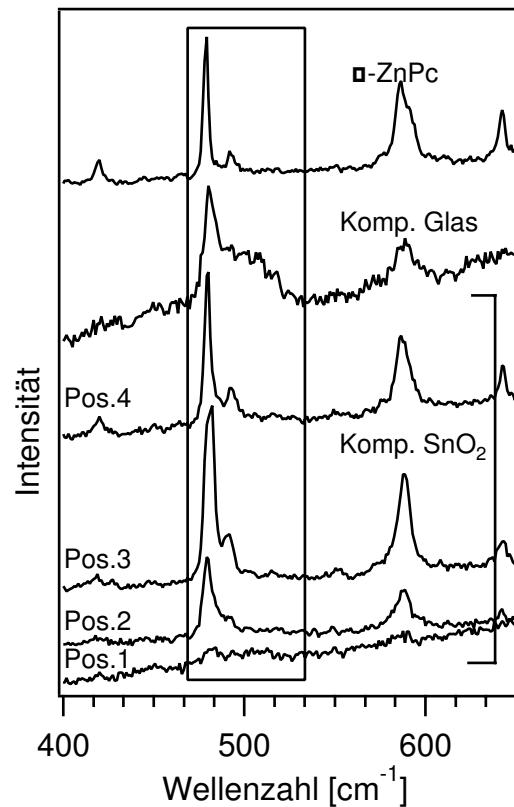


Abbildung 5.12: Detailansicht der Ramanpektren aus den Abbildungen 5.9 (Komposits auf Glas) und 5.10 (Komposits auf SnO₂). Als Vergleich zu den Kompositen ist ein Ramanpektrum von β -ZnPc hinzugefügt.

banzspektren geben. In Abbildung 5.13 **a** ist die Absorbanz der Probe an der Position 3 im Vergleich zu Spektren eines β -ZnPc-Films und amorphen Siliziums gezeigt. Das Spektrum des Komposits zeigt im Vergleich zum Spektrum des reinen ZnPc einen Untergrund, der der Siliziummatrix zugeschrieben werden kann. Auf diesem Untergrund sind die zwei Maxima zu sehen, die charakteristisch sind für Zinkphthalocyanin. Die Wellenlängen der Maxima stimmen mit denen des β -ZnPc überein. Um den Beitrag des ZnPc im Komposit zu verdeutlichen, wurde der Anteil des amorphen Siliziums abgezogen. Dies ist in Abbildung 5.13 **b** für alle Stellen des Komposits dargestellt, an denen Ramanmessungen vorgenommen wurden. Zum Vergleich sind die Spektren von α - und β -ZnPc hinzugefügt. Über die Messung an der Position 1 lassen sich keine verlässlichen Aussagen treffen, da Interferenzen, die vom SnO₂-Substrat herrühren, die schwachen Messsignale verfälschen.

Zwischen den Positionen 1, 2 sowie 3 und der Position 4 sieht man deutliche Differenzen im Spektrum. Während die Positionen 1, 2 und 3 Maxima bei 750 nm und 650 nm aufweisen, was auf β -ZnPc hindeutet, liegen die Maxima der Spektren von Position 4 bei 680 nm und 630 nm. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich an Position 4 ein Phasengemisch aus α -ZnPc und β -ZnPc gebildet hat.

In Abbildung 5.14 sind XP-Spektren des Komposits auf SnO₂ von den verschiedenen Messpositionen dargestellt. Die Probe wurde mit der fahrbaren Transferkammer von der Depositionsanlage zum Messsystem überführt. Die XP-Spektren ermöglichen eine chemische Identifizierung der im Komposit enthaltenen Elemente im oberflächennahen Bereich. Die Spektren zeigen die Emissionslinien der Si2p- und Si2s-Orbitale von Silizium sowie C1s, N1s und Zn2p von den Farbstoffmolekülen. Die Emissionslinien sind in

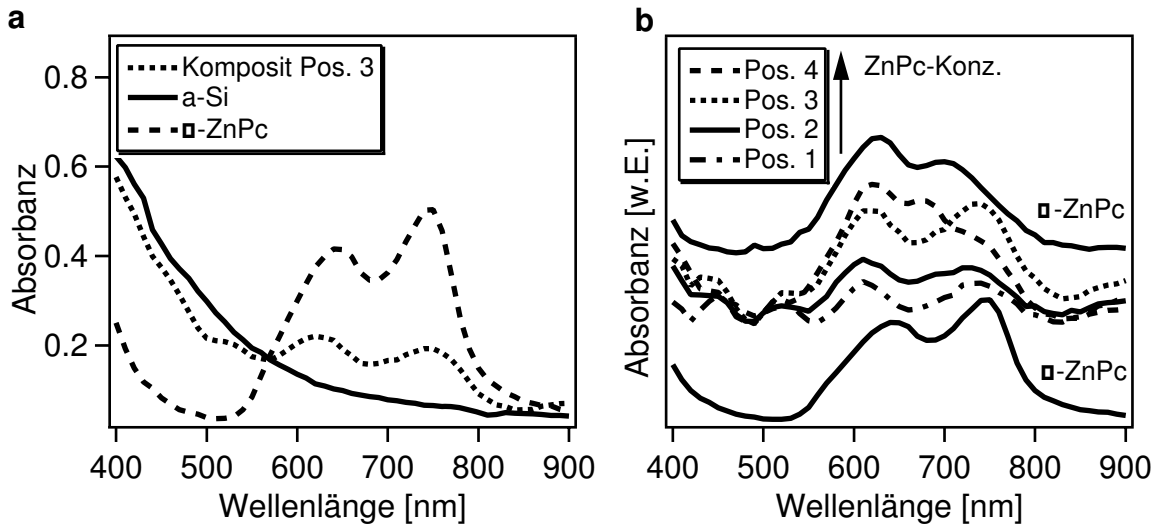


Abbildung 5.13: **a** Absorbanz des Komposits mit Blende an der Pos. 3 im Vergleich zu Spektren eines reinen ZnPc-Filmes und amorphen Siliziums. Der erhöhte Untergrund des Komposit-Spektrums zeigt die Siliziummatrix an **b** Absorbanz des Komposits an den verschiedenen Messpositionen. Von den Spektren wurde der Untergrund in Form des a-Si-Spektrums abgezogen.

der Abbildung indiziert. Eine Sauerstoffemission, die auf Kontaminationen hindeuten könnte, ist nicht zu erkennen. Dies deutet außerdem auf eine dichte Schicht hin, da keine Emissionen des Substrates detektierbar sind. Die Spektren in Abbildung 5.14 sind von unten nach oben nach steigendem ZnPc-Gehalt geordnet. Eine Abschätzung der Stoffmengenverhältnisse im Komposit ergibt für Si:C = 4:1, 2,5:1, 2:1 und 0,7:1. Man erkennt also, dass an allen gemessenen Stellen Silizium und ZnPc vorhanden ist, was aus den Ramanspektren nicht zu erkennen war, sich aber in den optischen Spektren abgezeichnet hat. Berechnet man in die Verhältnisse noch die 32 Kohlenstoffatome pro ZnPc-Molekül ein, so reicht der Anteil des Farbstoffs im Komposit von weniger als 1 bis etwa 5 %.

Die Ramanspektren und die optischen Spektren belegen, dass die ZnPc-Moleküle unter den gewählten Abscheidebedingungen ohne Zersetzung in das Komposit eingebaut wurden. UP-Spektren können weitere strukturelle Informationen liefern, und gleichzeitig können Aussagen über elektronische Zustände gewonnen werden. Abbildung 5.15 zeigt UP-Spektren, die an den gleichen Stellen wie die XPS-Messungen vorgenommen wurden. Der Untergrund durch Sekundärelektronen wurde abgezogen. Das π -Elektronensystem der Farbstoffmoleküle bildet in UP-Spektren charakteristische Strukturen aus, wie sie in einem Vergleichsspektrum einer ZnPc-Schicht auf wasserstoffterminiertem Si(111) gezeigt sind. Die Strukturen sind in der Abbildung indiziert als A, B usw. Die Struktur A bildet das höchste besetzte Orbital des Moleküls (HOMO). Man erkennt in den Kompositen alle Strukturen außer Struktur C wieder. Jedoch sind alle spektralen Details weniger deutlich ausgeprägt, was auf größere Unterschiede in der Wechselwirkung der Farbstoffe mit der Umgebung in der Si-Matrix hindeutet. Die Maxima der Strukturen liegen in den Spektren des Komposits bei gleicher Bindungsenergie. Sie sind allerdings gegenüber dem Spektrum des reinen ZnPc etwas verschoben.

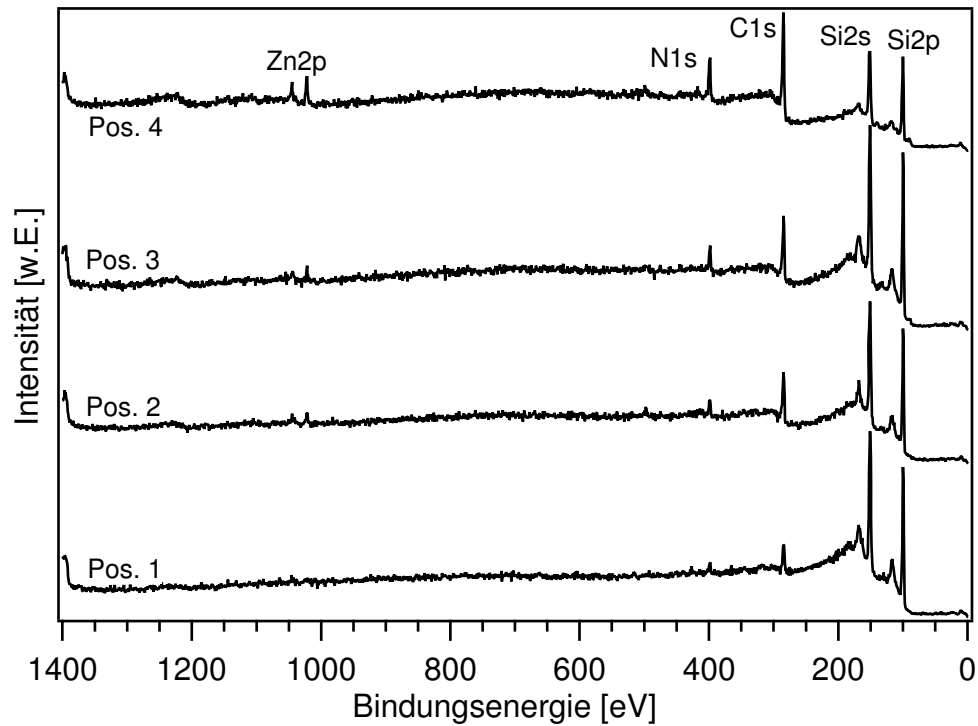


Abbildung 5.14: XP-Spektren an verschiedenen Stellen einer Probe, die bei der Herstellung eine Temperaturinhomogenität aufwies.

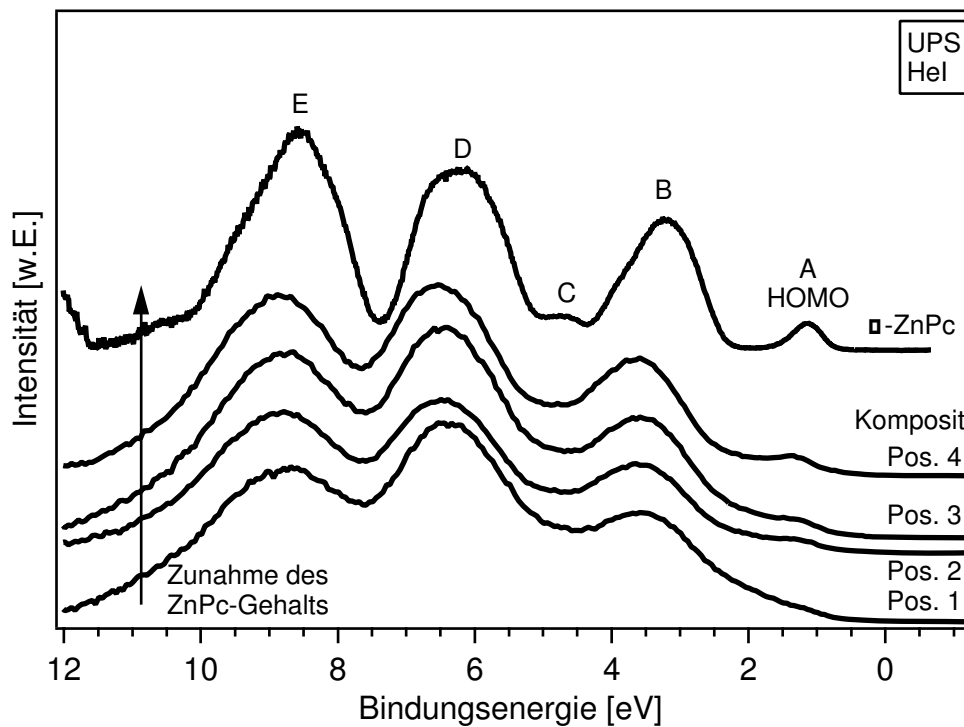


Abbildung 5.15: UP-Spektren an verschiedenen Stellen einer Probe, die durch einen Temperaturgradienten unterschiedliche ZnPc/Si-Konzentrationen aufwies. Als Vergleich ist das Spektrum einer reinen Schicht von α -ZnPc hinzugefügt.

ben. Während das HOMO im Spektrum von α -ZnPc bei 1,5 eV liegt, beträgt dieser Wert bei den Kompositen 1,7 eV. Die Strukturen B, D und E sind sogar um 0,3 eV zu größeren Bindungsenergien verschoben. Die Si-Umgebung verändert also die relativen energetischen Abstände der Orbitalemissionen. Dies kann durch eine Ladungsumverteilung in den Molekülen durch die Siliziummatrix hervorgerufen werden. Die Lage der Orbitalemissionen kann aber auch durch Endzustandseffekte wie unterschiedliche Lochabschirmung (*screening*, siehe Kapitel 4) beeinflusst werden.

Die Messungen an den mit Lochblende hergestellten Kompositen zeigen eindeutig, dass die Molekülstruktur der Farbstoffmoleküle unter dem Einfluß der Abscheidebedingungen, also z.B. durch Molekülradikale, erhalten bleibt. Als weiteres Ergebnis lässt sich festhalten, dass das Löschen der Fluoreszenz in den Ramanspektren abhängig vom Farbstoffgehalt in den Kompositen zu sein scheint.

5.4.3. Herstellung von Kompositen ohne Lochblende

Die Herstellung von Kompositen ohne Lochblende erfolgte mit dem Aufbau **c** in Abbildung 5.1 bei einer Substrattemperatur von 235 °C und einer Silankonzentration von 2 %. Es wurden Komposite mit verschiedenen Konzentrationen an ZnPc hergestellt, indem die Verdampfungsrate des Farbstoffs variiert wurde. Das Absorbanzspektrum eines Komposits zeigt Abbildung 5.16 **a** zusammen mit den Spektren von α - und β -ZnPc. Man erkennt im Spektrum des Komposits die breite Q-Bande des ZnPc mit zwei Maxima auf einem Untergrund, der die Absorbanz des Siliziums wiedergibt. Die Maxima liegen bei etwa 630 und 690 cm^{-1} und stimmen weder mit α - noch mit β -ZnPc überein.

Aus der Literatur sind Spektren bekannt, die solch eine geringe Aufspaltung der Maxima und ein ähnliches Aussehen der Absorptionsbande aufweisen. Zum einen wird in Schlettwein et al. [135] der Einfluss verschiedener chemischer Umgebungen auf das Wachstum von ZnPc durch Einbetten in eine Polyvinylidenmatrix untersucht. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Verbreiterung des Spektrums gegenüber den Spektren in Lösung sowie die Aufspaltung der Bande in zwei Maxima das kristalline Wachstum des ZnPc anzeigt, aber die Veränderung in der Aufspaltung gegenüber den anderen Modifikationen des ZnPc auf eine andere Symmetrie der Moleküle in der Elementarzelle hinweist. Maennig et al. [141] erhalten das gleiche Spektrum durch Aufdampfen des ZnPc bei einer Substrattemperatur von -150 °C. Die Autoren führen die veränderten optischen Eigenschaften auf amorphes Wachstum des ZnPc zurück und belegen dies mit Röntgendiffraktogrammen. Eine dritte Möglichkeit wäre, dass ein Teil der organischen Moleküle monomolekular in der Siliziummatrix vorliegt. Spektren von ZnPc in Lösung haben ein Absorptionsmaximum bei etwa 680 nm, was relativ gut übereinstimmt mit der Position des Maximums im Kompositspektrum.

Eine Auswahl an Absorbanzspektren von Proben mit unterschiedlichem Farbstoffgehalt ist in Abbildung 5.16 **b** dargestellt. Zur Bestimmung des Farbstoffgehalts macht man sich zu Nutze, dass sich die Absorbanz von Farbstoff und Silizium in den Absorbanzspektren addieren. Der Wert für die Absorbanz des Farbstoffanteils wurde nach einem Untergrundabzug abgelesen. Die Differenz zum ursprünglichen Spektrum wurde als Absorbanz des Siliziums interpretiert. Unter Verwendung der jeweiligen Absorptionskoeffizienten lassen sich die Anteile an Farbstoff und Silizium als nominelle Schichtdicken, d.h. unabhängig von der Morphologie der Komposite, nach Gleichung

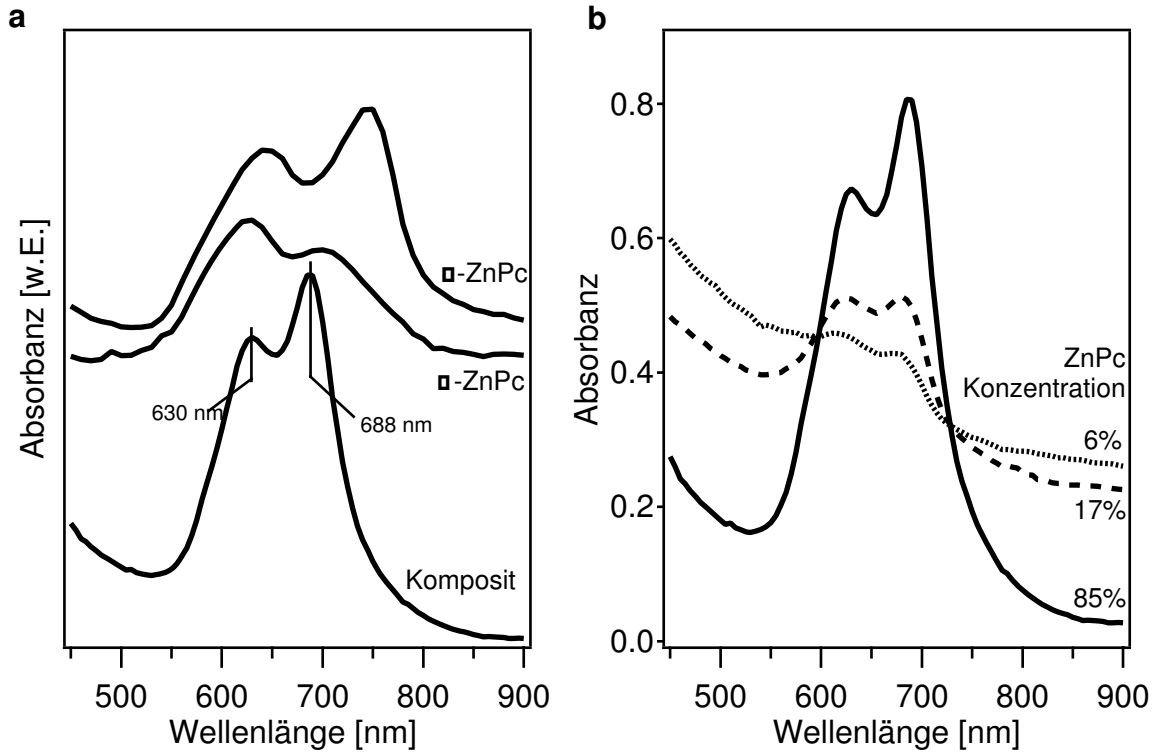


Abbildung 5.16: Absorbanzspektren von Kompositen, hergestellt ohne Lochblende (Aufbau c in Abbildung 5.1). **a** Vergleich mit α - und β -ZnPc **b** Komposite mit verschiedenen Konzentrationen (effektive Schichtdicken)

3.12 bestimmen.

Die Konzentrationen c_{Org} wurden als Verhältnisse der Schichtdicken ermittelt:

$$c_{Org} = \frac{d_{Org}}{d_{Org} + d_{Si}}. \quad (5.1)$$

Für α wurde im Fall des Farbstoffs der Literaturwert der maximalen Absorption von (α)-ZnPc von $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ angenommen [53]. Als Absorptionskoeffizient für mikrokristallines Silizium wurde der Wert nach Abbildung 5.4 bei 690 nm verwendet und zu $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Mit diesen Annahmen erhält man für die Spektren in Abbildung 5.16 **b** Konzentrationen von 85, 17 und 6 % Farbstoff. Eine Farbstoffkonzentration von 85 % erscheint nicht realistisch, die Berechnung der Konzentration beruht allerdings auf einer groben Abschätzung des Absorptionskoeffizienten von Silizium, wie in Abbildung 5.4 demonstriert wurde. Unabhängig von der Konzentration zeigen die Spektren eine vergleichbare geringe Aufspaltung der Maxima im Vergleich zu den üblichen Modifikationen. Dies lässt zunächst den Schluss zu, dass die organischen Moleküle unter den Abscheidungsbedingungen amorph aufwachsen. Bei einem Vorliegen einzelner Moleküle müssten Veränderungen in Abhängigkeit der Konzentration zu beobachten sein. Außerdem ist bei 85 % Farbstoffanteil kein Vorliegen einzelner Moleküle in einer Siliziummatrix zu erwarten.

Betrachtet man allerdings die Spektren des Farbstoffs in den Kompositen genau-

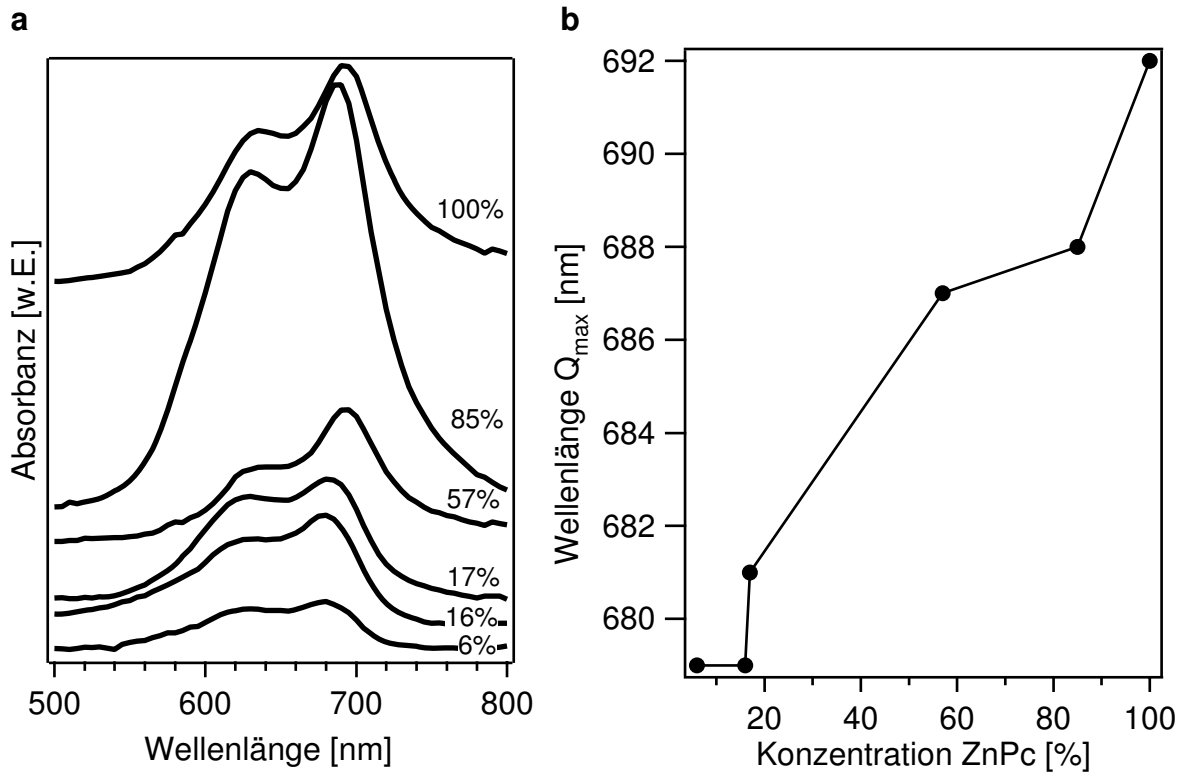


Abbildung 5.17: **a** Absorbanzspektren nach Untergrundabzug von Kompositen mit verschiedenen Konzentrationen an Farbstoff. **b** Verlauf der Maxima der Farbstoffspektren in Abhängigkeit der Konzentration in den Kompositen. Im Spektrum mit 100 % Farbstoff war kein Untergrund detektierbar.

er, so zeigen die Maxima eine leichte Veränderung in Abhängigkeit des Farbstoffgehalts. In Abbildung 5.17 **a** sind die Spektren einiger Komposite nach dem Abziehen des Untergrunds dargestellt. Im Spektrum mit 100 % Farbstoff war kein Siliziumanteil detektierbar, die Abscheidung von Silizium wurde also offensichtlich durch die hohe Wachstumsrate an Farbstoff weitgehend verhindert. Es konnte aber auch weder α - noch β -ZnPc zugeordnet werden. Das Maximum der Q-Bande liegt im Spektrum mit 100 % Farbstoff bei den höchsten Wellenlängen. Mit geringer Konzentration lässt sich eine Blauverschiebung der Maxima beobachten. In Abbildung 5.17 **b** sind die Werte für die Maxima in Abhängigkeit der ZnPc-Konzentration aufgetragen. Die maximale Verschiebung beträgt 13 nm. Die Verschiebung der Maxima könnte ein Hinweis darauf sein, dass im Falle geringer Konzentrationen der Farbstoff als kleinere Partikel vorliegt bzw. weniger agglomeriert. Es ist bekannt, dass das Phänomen einer Blauverschiebung des optischen Übergangs bei Phthalocyaninen auftritt, wenn Schichten von nur einigen Monolagen vorliegen [142]. Im Falle des Komposits mit 6 % Farbstoff wurden nominelle Schichtdicken von 10 nm ZnPc zu 160 nm Silizium errechnet. Bei einer Molekülgröße von $4 \times 14 \times 14 \text{ \AA}^3$ ist es wahrscheinlich, dass sich in diesem Komposit Farbstoffstrukturen ausbilden, die wenige Moleküle enthalten. Es erscheint also plausibel, dass das ZnPc durch die Prozessbedingungen beim Koverdampfen in seinem Wachstum gestört wird und ungeordnet in der Matrix eingebettet wird.

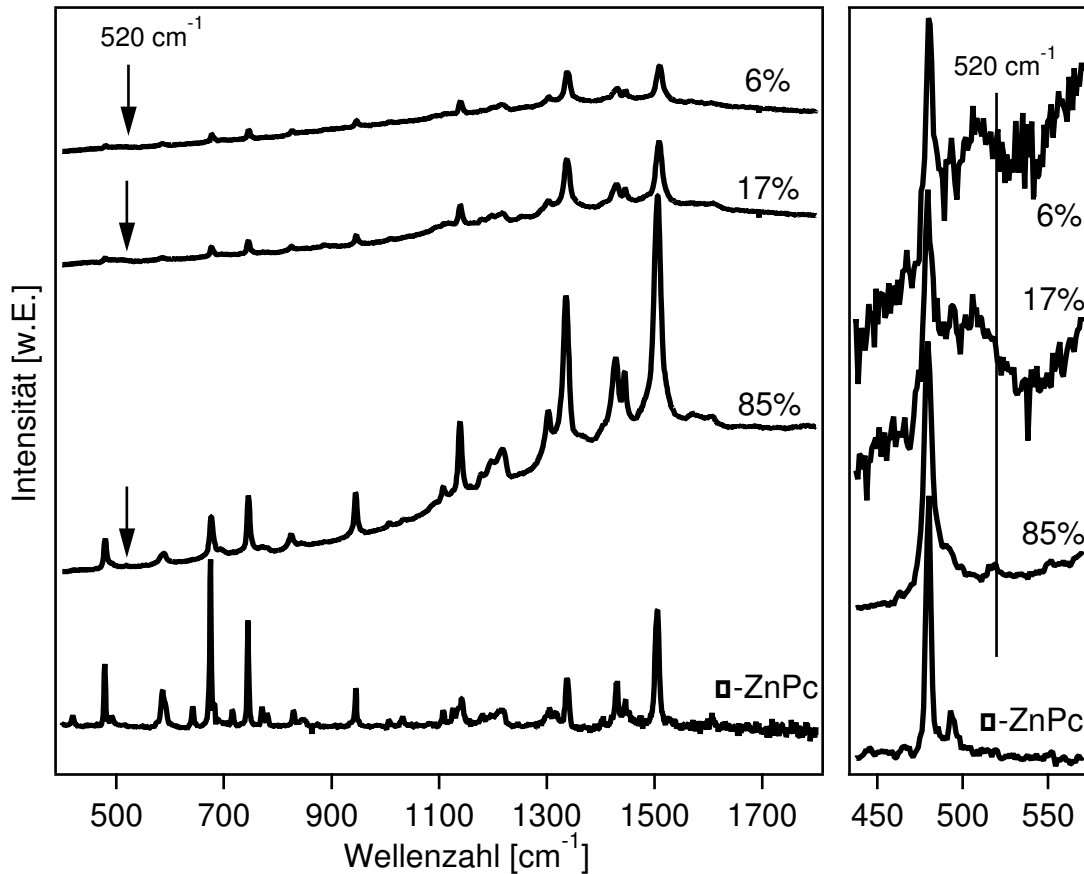


Abbildung 5.18: Ramanspektren von Kompositen mit unterschiedlichen nominalen ZnPc-Schichtdicken bei offenem Aufbau. In dem Spektrum des β -ZnPc wurde der Untergrund zur besseren Darstellung abgezogen.

Die Verschiebung der Spektren bei sehr geringen Konzentrationen erlaubt den Schluss, dass die Herstellung des Komposits durch Kodeposition nicht zu einer Phasenseparation von Farbstoff und Silizium führt, sondern Pigmentcluster variabler Größe zulässt.

In Abbildung 5.18 sind die Ramanspektren der Komposite aus Abbildung 5.16 dargestellt. Zum Vergleich wurde das Ramanspektrum von β -ZnPc mit Untergrundabzug hinzugefügt. Man erkennt in allen drei Spektren die Linien des ZnPc. Vergleichbar mit den Kompositen, die unter Verwendung einer Lochblende hergestellt wurden (s. Abbildung 5.10), sind die Linien bei 677 und 747 cm^{-1} im Vergleich zur Ramanlinie bei 1506 cm^{-1} in ihrer Intensität verringert. In den Spektren der Komposite ohne Blende fällt auf, dass die Fluoreszenz auch bei einem hohem Anteil an Farbstoff gelöscht ist. Damit wird das Argument widerlegt, dass das Löschen der Fluoreszenz mit der geringen Partikelgröße zusammenhängt. Die Fluoreszenzlöschung scheint im Zusammenhang zu stehen mit dem amorphen Wachstum der Moleküle im Festkörper.

In einem vergrößerten Ausschnitt der Ramanspektren ist der Wellenzahlenbereich um die Siliziumbande dargestellt. Es lässt sich bei 85 % bei 520 cm^{-1} eine Linie sehr geringer Intensität ausmachen, die im Spektrum des β -ZnPc nicht vorhanden ist. Diese Linie deutet auf die Bildung geringer Mengen kristallinen Siliziums hin. Da der Farbstoffanteil

Tabelle 5.1: Abhängigkeit der Schichtdicken jeweils einer ZnPc-Lage und einer Siliziumlage von der Substrattemperatur in den sequentiellen Kompositen.

Substrattemperatur [°C]	210	225	235	260
ZnPc				
gesamte Schichtdicke [nm]	80	48	34	30
Schichtdicke pro Lage [nm]	20	12	8	6
Silizium				
gesamte Schichtdicke [nm]	90	90	120	260
Schichtdicke pro Lage [nm]	18	18	24	45

in diesem Komposit sehr hoch ist, kann man davon ausgehen, dass sich Silizium nicht als Matrix gebildet hat, sondern als kleine kristalline (Nano-) Partikel im Farbstoff vorliegt. In den beiden anderen Kompositspektren ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 500 cm^{-1} zu erkennen. Diese Banden sind vergleichbar mit den Banden, die in dem mit Lochblende hergestellten Komposit (Abbildung 5.12) gefunden worden waren. Dort wurde die Lage dieser Bande auf das Netzwerk der Siliziummatrix zurückgeführt, das weder Silizium in einer amorphen Schicht noch in kristalliner Phase entspricht.

Das wichtigste Ergebnis der Ramanspektren der kodeponierten Komposite ist, dass die Moleküle auch ohne abschirmende Blende zwischen Substrat und Filament nicht zerstört werden. Außerdem wurde bei allen Proben ein Löschen der Fluoreszenz beobachtet, auch bei den Proben mit einem hohen Anteil an Farbstoff. Es ist aber festzustellen, dass durch eine Kodeposition das Wachstum einer mikrokristallinen Siliziummatrix zur Herstellung der Komposite nicht erreicht werden konnte. Es wurde deshalb zu einer sequentiellen Prozessführung übergegangen.

5.5. Sequentielle Komposite

Als variabler Parameter bei der sequentiellen Abscheidung wurde vor allem die Substrattemperatur verwendet. Es galt eine Temperatur zu finden, bei der noch ausreichend Farbstoff haften bleibt und auch bei der nachfolgenden Deposition von Silizium nicht wieder abdampft. Allerdings darf man die Temperatur auch nicht zu niedrig wählen, um das Wachstum von mikrokristallinem Silizium zu ermöglichen. Man hat aber einen größeren Spielraum in Hinsicht auf die Substrattemperatur als bei der Kodeposition, da vor der Abscheidung von Silizium schon eine Farbstoffschicht vorhanden ist.

In Abbildung 5.19 sind Absorbanzspektren einer Reihe sequentieller Komposite mit Substrattemperaturen zwischen 210°C und 260°C sowie von α -ZnPc und von β -ZnPc dargestellt. Es wurde mit einer Silanverdünnung von 2 % gearbeitet. Die Proben enthalten vier Lagen Farbstoffmoleküle (außer 260°C : 5 Lagen). Die Depositionszeit pro Schicht (Si und Farbstoff) betrug 30 Minuten.

Man erkennt bei allen Temperaturen auf einem Untergrund die breiten Strukturen mit zwei Maxima des ZnPc. Ein Vergleich der Lage der Maxima mit den Spektren reiner Materialien lässt auf die Abscheidung des Farbstoffs als β -ZnPc schließen. Das Spektrum bei 210°C weist eine Schulter bei 580 nm auf, die auf einen kleinen Anteil α -ZnPc zurückzuführen ist (Pfeil). Diese Schulter verschwindet bis 235°C . Man erkennt

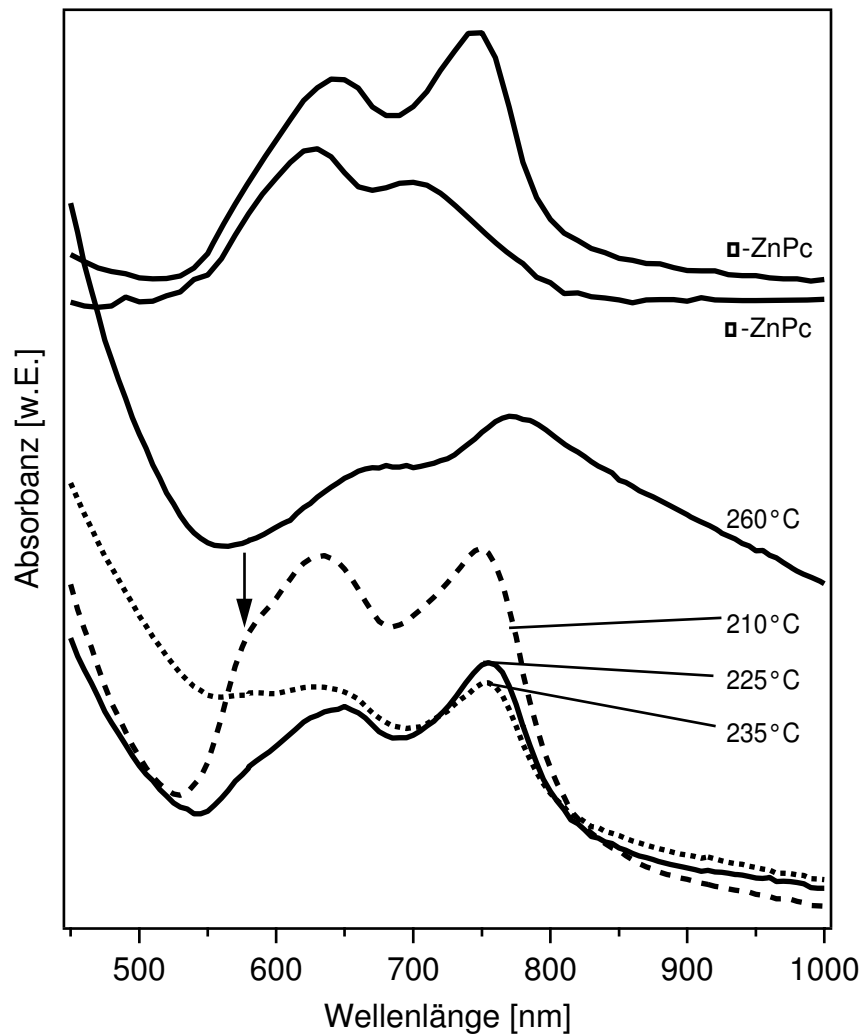


Abbildung 5.19: Absorbanzspektren von sequentiell abgeschiedenen Kompositen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

weiterhin, wie der Siliziumanteil mit höheren Temperaturen zunimmt, während weniger Farbstoff abgeschieden wird. Der verstärkte Untergrund auf der langwelligen Seite des 260 °C-Spektrums wird auf Interferenzen zurückgeführt. Die berechneten Schichtdicken des Farbstoffs und von Silizium in Abhängigkeit der Substrattemperatur sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Es wird die nominelle Schichtdicke des gesamten Schichtsystems aufgeführt und die durchschnittliche Schichtdicke einer einzelnen Lage. Die Werte für 260 °C stellen aufgrund der überlagerten Interferenzen nur ungefähre Werte dar, man kann aber von einer Schichtdicke von wenigen Nanometern einzelner Lagen ausgehen.

Auffällig an diesen Proben war eine matte Oberfläche im Gegensatz zu Proben, auf denen kein Farbstoff haften geblieben war. Das lässt darauf schließen, dass sie eine sehr hohe Rauigkeit aufwiesen. Dies bedeutet, dass die Farbstoffschichten im Komposit nicht notwendigerweise geschlossen vorliegen, sondern sich auch größere Inseln geformt haben könnten.

Abbildung 5.20 zeigt die Ramanpektren der Temperaturreihe. Zum Vergleich ist wie-

der das Ramanspektrum von β -ZnPc hinzugefügt und zusätzlich ein Spektrum einer Probe, die mit 300 °C Substrattemperatur hergestellt wurde. Die Ramanlinien des reinen ZnPc finden sich in den Spektren der Komposite wieder, bei der 300 °C-Probe allerdings nur noch sehr schwach. Teilweise sind auch die resonanzverstärkten Linien (z.B. bei 1300 cm^{-1}) noch zu erkennen. Zusätzlich zu diesen Linien taucht im Spektrum der 235 °C-Probe bei 520 cm^{-1} eine weitere Linie auf, die mikrokristallinem Silizium zuzuordnen ist. Bei der 260 °C-Probe ist diese Linie schon sehr deutlich ausgeprägt, und bei der 300 °C-Probe ist sie die dominante Linie im Spektrum. Bei der höchsten verwendeten Substrattemperatur sind noch rudimentäre Anteile an Farbstoff zu erkennen. Es wurde also durch die Deposition im Bereich um 260 °C ein Prozessfenster gefunden, das die kombinierte Abscheidung von Farbstoff und μc -Silizium ermöglicht.

Weiterhin fällt in Abbildung 5.20 auf, dass die Fluoreszenzbande bei der 260 °C-Probe oberhalb von 1600 cm^{-1} verschwindet. Bis einschließlich des Spektrums der 235 °C-Probe weisen die Spektren im Gegensatz zu den kodeponierten Proben eine Fluoreszenzbande auf. Das Löschen der Fluoreszenz könnte auf zwei Arten erklärt werden. Zum einen wird durch die Erhöhung der Substrattemperatur die Dicke der einzelnen Farbstoffschichten verringert. Bei 260 °C Substrattemperatur könnte die Schichten dünn genug sein, um dem Großteil der Exzitonen das Erreichen der Silizium-Farbstoff-Grenzfläche zu ermöglichen. Zusätzlich ist zu beachten, dass der Farbstoff nicht notwendigerweise als geschlossene Schichten vorliegt, sondern wie oben angemerkt in der Form von Inseln. Den zweiten Einfluss auf die Fluoreszenz könnte die Kristallinität des Siliziums als Matrix ausmachen. Es ist auffällig, dass gerade bei Vorliegen des mikrokristallinen Siliziums das Löschen der Fluoreszenz einsetzt.

Es wurden weitere Experimente vorgenommen, in denen versucht wurde, die jeweiligen Schichtdicken pro Lage zu verringern. Dies wurde realisiert durch geringere Depositionszeiten pro Lage, sowohl des Farbstoffs als auch des Siliziums. Hierbei wurde eine Substrattemperatur von 250 (Probe d) bis 260 °C (Proben a und c) beibehalten, die als Prozessfenster für ein μc -Si/Farbstoff-Komposit herausgearbeitet worden war. Abbildung 5.21 zeigt neben dem Absorbanzspektrum der Probe mit 5 Farbstoffschichten (Probe b) weitere Spektren mit 8 oder 10 Schichtfolgen. Die Spektren sind nach ihrer Schichtdicke an Farbstoff, summiert über alle Lagen, mit a, b, usw. bezeichnet. Die durchschnittliche Schichtdicke einer einzelnen Farbstoffschicht beträgt 6 bis 1,2 nm. Ein Vergleich der Position der Maxima in der Absorbanz zeigt, dass ZnPc immer in der β -Phase vorliegt, unabhängig von der nominellen Schichtdicke einer Farbstoffschicht.

Insbesondere bei einer Schichtdicke pro Lage von 1,2 nm kommt man in den Bereich weniger Monolagen an ZnPc. In Kapitel 1.4 wurden einige Schichtkomposite aus anorganischen und organischen Halbleitern erwähnt. Tokito et al. [143] berichten von der Herstellung von CuPc/MgF₂-Schichtsystemen mit einer Schichtdicke pro Lage an CuPc von bis zu 13 Å. Die Gestalt der Q-Bande von CuPc in den optischen Absorptionsspektren unterscheidet sich deutlich von einem Spektrum einer CuPc-Schicht. Da dies in den Spektren in Abbildung 5.21 nicht zu beobachten ist, lässt sich schließen, dass sich in den Silizium/ZnPc-Kompositen kein Schichtsystem ausgebildet hat, sondern ein Komposit mit größeren Farbstoffpartikeln.

Die zugehörigen Ramanspektren sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Auch hier sind wieder die charakteristischen Ramanlinien des ZnPc zu sehen, sowie bei den Proben a, b und c die Linie des mikrokristallinen Siliziums bei 520 cm^{-1} . Es lässt sich also

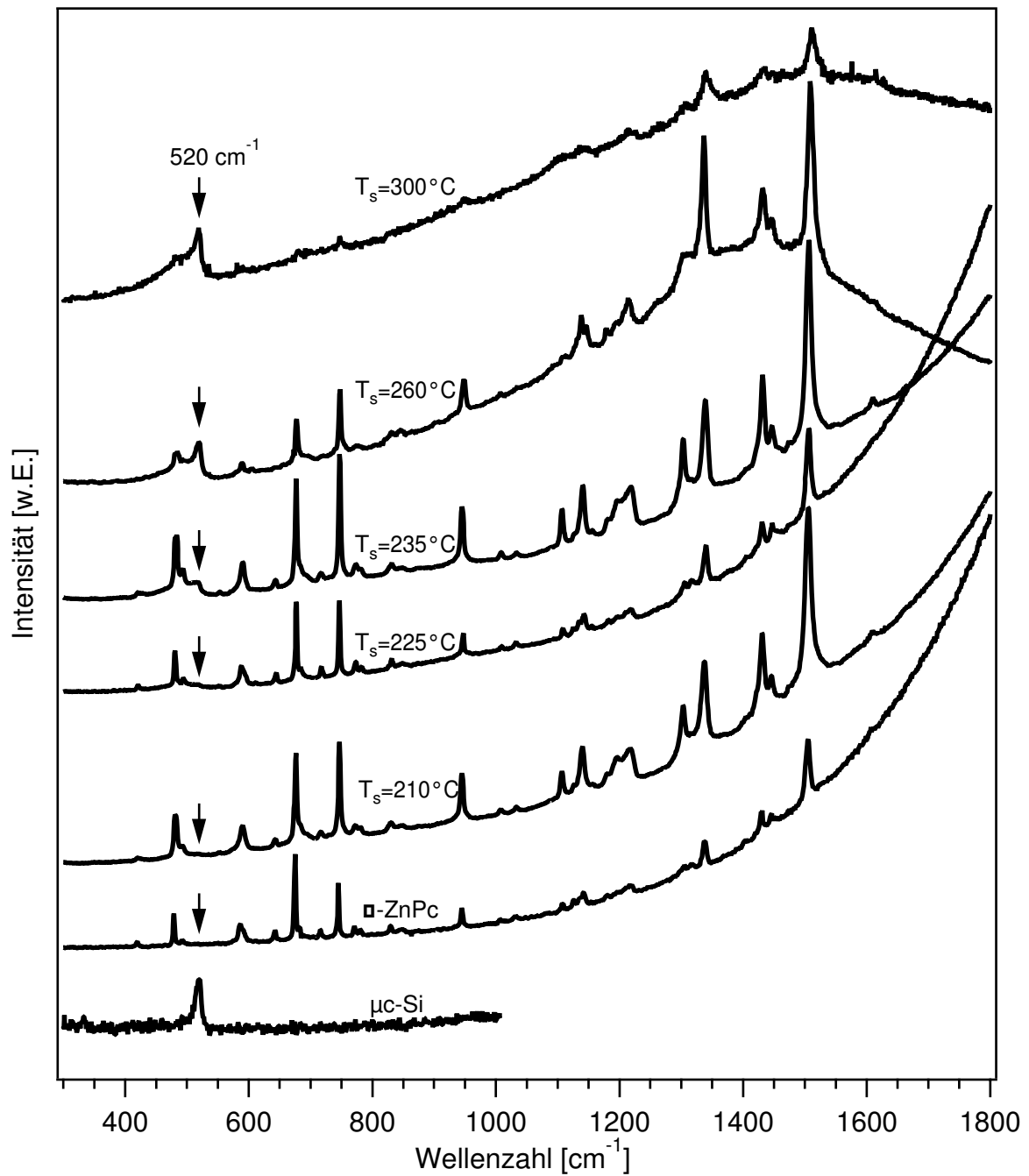


Abbildung 5.20: Ramanspektren von sequentiell abgeschiedenen Kompositen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

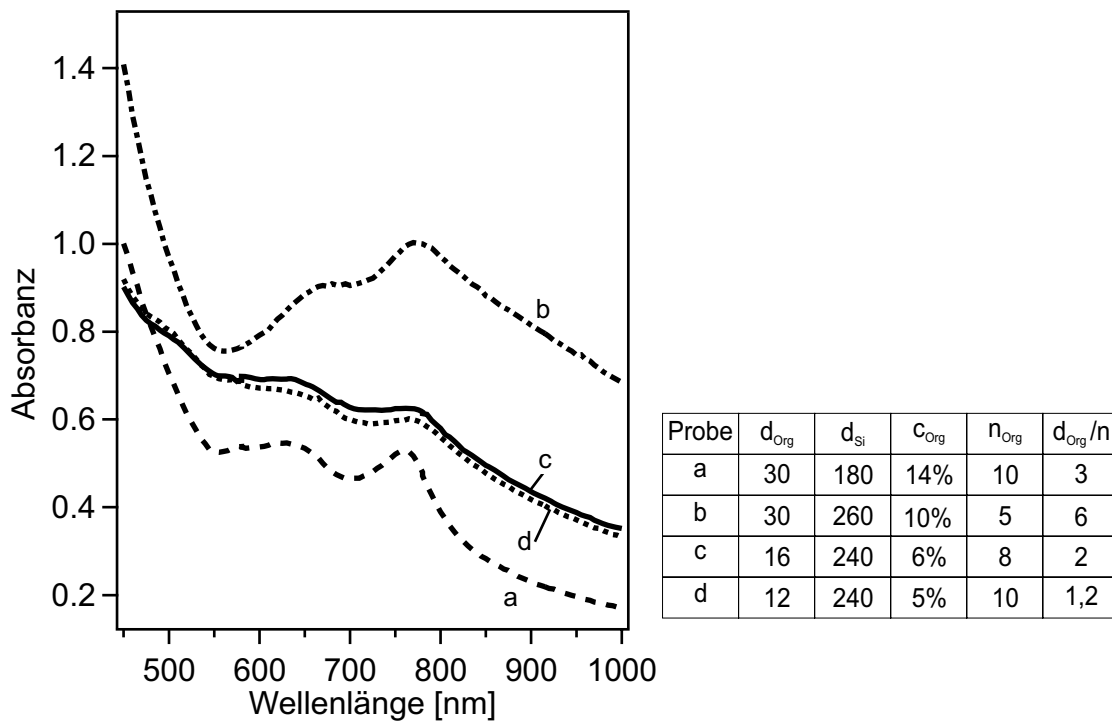


Abbildung 5.21: Absorbanzspektren von sequentiell abgeschiedenen Kompositen bei höheren Schichtfolgen und verringerten Zeiten für eine Schicht. Die Spektren sind mit a, b, usw. in der Reihenfolge der über alle Lagen summierten Schichtdicken an Farbstoff bezeichnet. Die nebenstehende Tabelle fasst die summierte Schichtdicke des Farbstoffs, des Siliziums, die daraus ermittelte Konzentration an Farbstoff, die Anzahl der Schichten und die Schichtdicke an Farbstoff pro Lage zusammen.

auch mit geringen Depositionszeiten pro Schicht ein Komposit mit vielen Schichtfolgen herstellen, in denen Silizium mikrokristallines Wachstum zeigt. Allerdings zeigen diese Schichten wieder die Fluoreszenzbande, obwohl die nominellen Schichtdicken pro Lage an ZnPc laut Absorbanzspektren¹ geringer sein müssten als bei Probe b. Eine Erklärung könnte sein, dass sich durch die geringen Schichtdicken die einzelnen Siliziumschichten nicht geschlossen ausbilden können und deshalb der Farbstoff größere Partikel bilden kann (siehe unten folgende Diskussion).

Betrachtet man die Ramanlinie des mikrokristallinen Siliziums genauer (Abbildung 5.23), so erkennt man, dass sie im Falle kürzerer Beschichtungszeiten pro Schicht zu geringeren Wellenzahlen verschoben ist. Die Lage der Silizium-Ramanlinie der Probe b beträgt 518 cm^{-1} , die der Probe a beträgt 511 cm^{-1} , und die der Probe c² nur 507 cm^{-1} . Im Gegensatz zu den Ramanspektren der Proben der kodeponierten Komposite zeigt die Linienform mit geringer Breite allerdings eindeutig kristallines Wachstum an. Die

¹Die Intensitätsverhältnisse von $\mu\text{c-Si}$ und Farbstoff zwischen den verschiedenen Kompositen können sich in den Absorbanzspektren und den Ramanspektren, z.B. durch Resonanzeffekte oder unterschiedliche Streuquerschnitte in den Ramanspektren, teilweise unterscheiden.

²allerdings müsste in diesem Fall zu einem genaueren Vergleich ein Abzug der deutlich sichtbaren Komponente von amorphem Silizium vorgenommen werden, was die Lage der Linie zu etwas höheren Wellenzahlen verschieben würde.

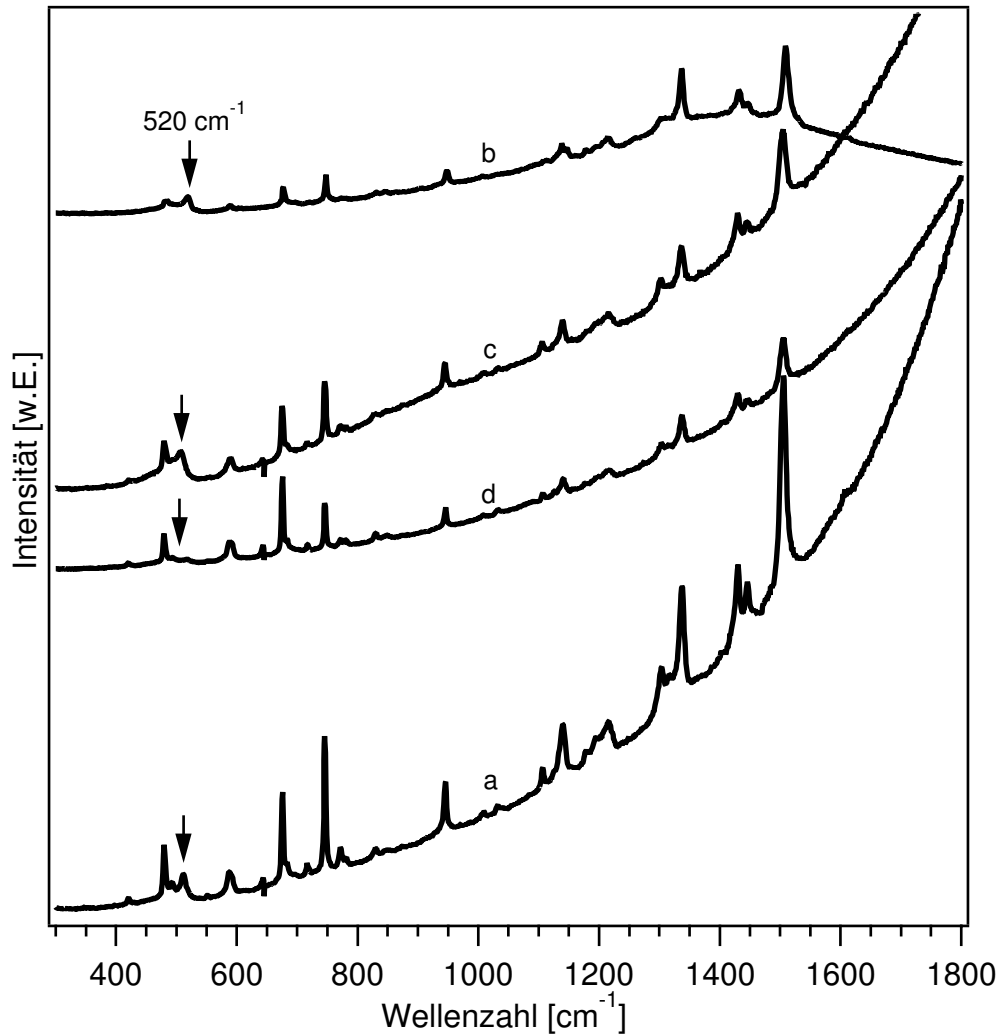


Abbildung 5.22: Ramanspektren von sequentiell abgeschiedenen Kompositen bei höheren Schichtfolgen und verringerten Zeiten für eine Schicht. Zu den Bezeichnungen a-d siehe Abbildung 5.21.

Verschiebungen zu geringeren Wellenzahlen deuten auf eine sehr geringe Korngröße in diesen Schichten hin [112]. Verschiebungen in dieser Größenordnung lassen darauf schließen, dass die kurzen Abscheidungszeiten pro Siliziumschicht zu einem Wachstum führen, das mit den bei der Abscheidung von mikrokristallinem Silizium auftretenden Inkubationsschichten verglichen werden kann. Hierzu passt auch, dass das Ramanspektrum der Probe c einen hohen amorphen Anteil zeigt. Erst bei längeren Depositionszeiten pro Siliziumlage bildet sich die mikrokristalline Schicht mit größeren Körnern.

Die Experimente der sequentiellen Abscheidung von Silizium und ZnPc belegen, dass sich ein Komposit aus Farbstoff und mikrokristallinem Silizium herstellen lässt. Auch bei diesen Versuchen fällt auf, dass das Prozessfenster zur Herstellung dieser Komposite sehr eng ist. Die variierten Abscheideparameter wurden hierbei auf die Substrattemperatur und die Abscheidezeit pro Lage Silizium und Farbstoff beschränkt. In einem veränderten Prozessdruck und einer veränderten Silankonzentration im Prozessgas besteht hier noch weiterer Spielraum, die Deposition zu optimieren. Weiterhin hat sich

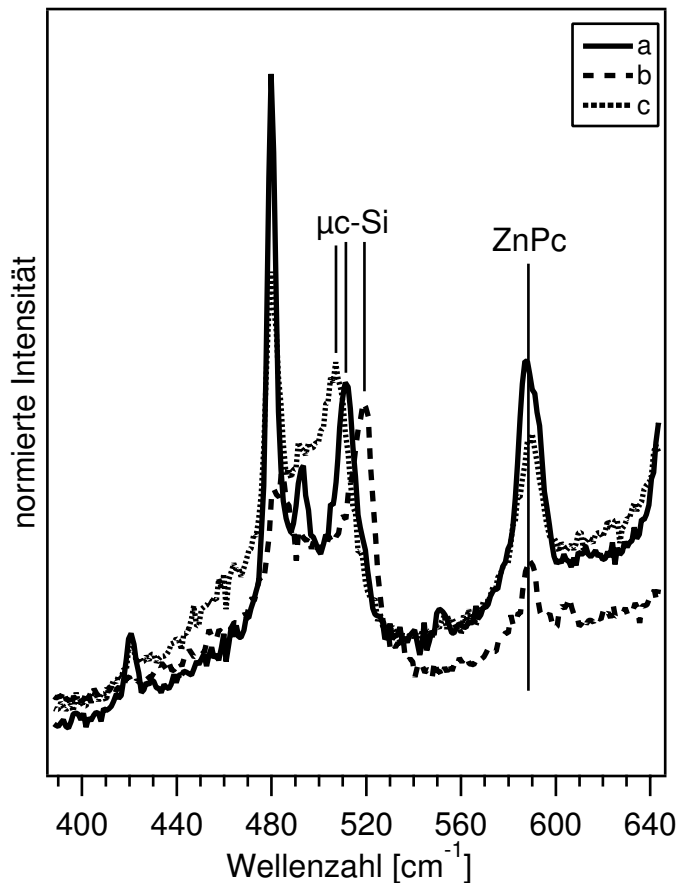


Abbildung 5.23: Detailausschnitt der Ramanspektren von sequentiell abgeschiedenen Kompositen bei unterschiedlichen Schichtfolgen und verringerten Zeiten für eine Schicht. Die Ramanlinie des mikrokristallinen Siliziums ist in den Proben mit geringerer Dicke der Einzelschichten zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Zu den Bezeichnungen a-c siehe Abbildung 5.21.

gezeigt, dass das Löschen der Fluoreszenz als möglicher Indikator eines Ladungstransfers das Prozessfenster noch weiter einschränkt. Das Löschen der Fluoreszenz könnte mit der Partikelgröße des ZnPc in der Siliziummatrix oder mit der Größe der Kristallite in der mikrokristallinen Siliziumschicht korrelieren.

5.6. Elektronische Eigenschaften der Komposite

Die elektronischen Eigenschaften der Komposite wurden weitgehend von Projektpartnern untersucht. In dieser Arbeit lassen sich indirekt Aussagen über die elektronischen Eigenschaften über das Löschen der Fluoreszenz treffen.

Die elektronische Qualität der Siliziumschichten wurde zum einen mit der sogenannten TRMC (*time resolved microwave conductivity*) gemessen. Die Messungen mit der TRMC wurden von Projektpartnern am HMI Berlin vorgenommen. Bei der TRMC werden Ladungsträger mit kurzen Laser-Pulsen (10 ns) angeregt und die Reflektivität von Mikrowellen zeitabhängig gemessen. Sie ist eine kontaktlose Methode. Die Amplitude des TRMC-Signals korreliert mit der Photoleitfähigkeit der Probe, woraus sich wiederum die Beweglichkeit der Ladungsträger ermitteln lässt [144]. Über das Abklingverhalten des Signals lassen sich Aussagen zur Lebensdauer der Ladungsträger treffen. Eine erhöhte Rekombination durch Fallen ist der Grund für einen schnellen Abfall des TRMC-Signals.

Abbildung 5.24 zeigt TRMC-Messungen von mikrokristallinem Silizium aus der Stan-

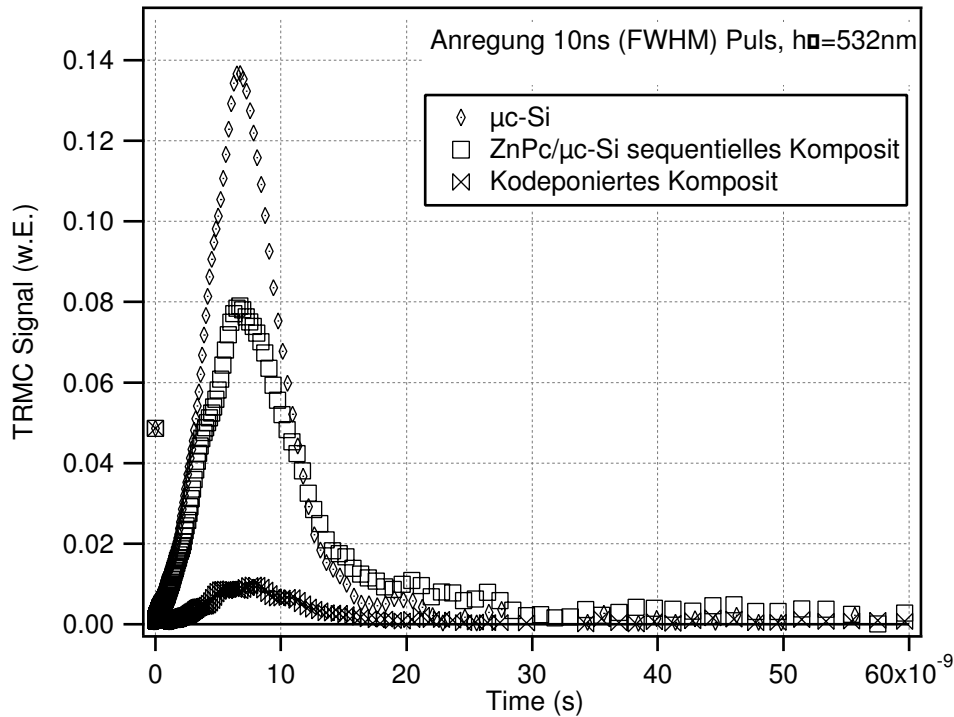


Abbildung 5.24: TRMC-Messungen einer mikrokristallinen Siliziumschicht, eines sequentiellen Komposits, das mikrokristallines Silizium enthält, und eines kodeponierten Komposits. Messungen von Projektpartnern des HMI Berlin.

dardherstellung der Projektpartner am HMI, einem sequentiellen Komposit mit Anteilen von mikrokristallinem Silizium (Probe b aus Abbildung 5.22) und einem kodeponierten Komposit (ohne Lochblende), in dem das Wachstum des Silizium gestört wird. Die Anregung der Ladungsträger wurde durch die Verwendung eines 532 nm-Lasers erreicht. Bei dieser Wellenlänge zeigt der Farbstoff ein Minimum in der Absorbanz, und es kann auf die elektronische Qualität des Siliziums geschlossen werden. Die höchste Amplitude zeigt das mikrokristalline Silizium. Aber auch das sequentielle Komposit weist eine hohe Amplitude auf, die über 60 % des Wertes von mikrokristallinem Silizium liegt. Dies deutet auf eine gute Qualität des mikrokristallinen Siliziums in den sequentiell deponierten Schichten hin. Eine hohe Beweglichkeit der Ladungsträger im Silizium ist in den Kompositen die Voraussetzung für ein Funktionieren des photovoltaischen Konzeptes. Die Amplitude des TRMC-Signals des kodeponierten Komposits ist sehr klein und weist auf schlechte Transporteigenschaften hin.

Die Ergebnisse aus den TRMC-Messungen entsprechen den Erwartungen aus den Ramanspektren. Demnach ergibt die Kodeposition von Farbstoff und Silizium Komposite mit einer Siliziummatrix, die dem amorphen Silizium ähnlich ist, und schlechte Ladungsträgertransporteigenschaften aufweist. Mit der sequentiellen Deposition kann man ein Komposit aus Farbstoff und mikrokristallinem Silizium erreichen, in dem das mikrokristalline Silizium gute Ladungsträgertransporteigenschaften aufweist. Allerdings ist das Prozessfenster zur Herstellung dieses Komposits sehr eng.

Eine weitere elektronische Charakterisierungsmöglichkeit stellen Messungen zur Photoleitung dar, die über die optoelektronischen Eigenschaften der Komposite Aussagen

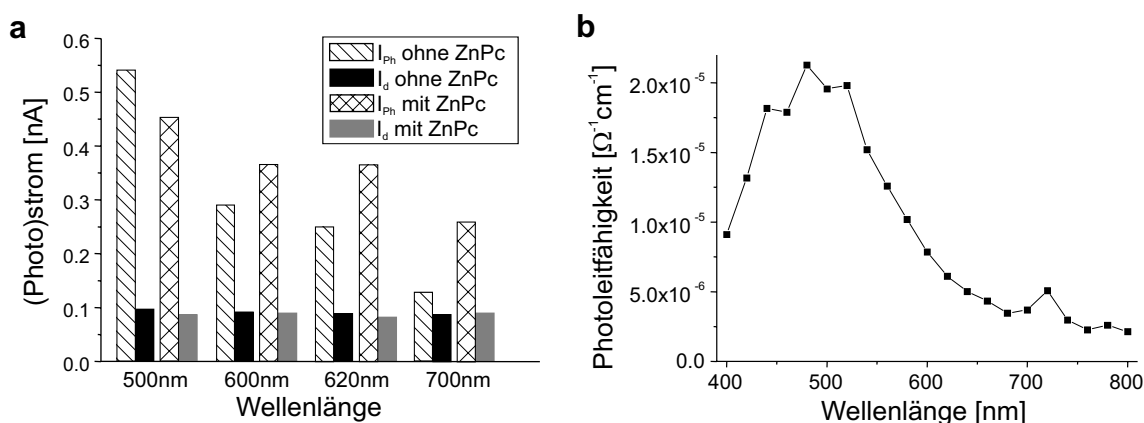


Abbildung 5.25: **a** Photo- und Dunkelleitfähigkeit einer amorphen Siliziumschicht und einer ZnPc-Schicht auf amorphem Si bei vier verschiedenen Wellenlängen. **b** Wellenlängenabhängige Photoleitfähigkeit eines kodeponierten Komposits. Messungen von Projektpartnern der Universität Gießen.

liefern sollen. Das Ziel des Projektes war es, Komposite herzustellen, die entsprechend der Absorbanzspektren zusätzlich zur Photoleitung des Siliziums einen Anteil des Farbstoffs zeigen. Damit wäre die Injektion von Ladungsträgern von Farbstoffmolekülen in die Bänder des Siliziums erwiesen. Eine Messapparatur zur Photoleitung wurde von Projektpartnern der Universität Gießen aufgebaut. Die Kontakte wurden auf einer Seite der Probe aufgebracht, und somit die Photoleitung parallel zu den Schichten gemessen.

Abbildung 5.25 zeigt Ergebnisse aus zwei Photoleitungsexperimenten. In Abbildung 5.25 **a** sind Messungen an amorphem Silizium, das unter Verwendung einer Lochblende hergestellt wurde, und einer ZnPc-Schicht mit einer Schichtdicke von 10 nm auf solchem amorphem Silizium, dargestellt. Für die Messung der ZnPc-Schicht wurden zuerst die Kontakte auf das Silizium aufgebracht und dann die ZnPc-Schicht aufgedampft. Die Messungen wurden mit einer Xe-Lampe mit Filtern für 500, 600, 620 und 700 nm durchgeführt. In der Abbildung sind jeweils der gemessene Strom ohne und mit Beleuchtung von Probe ohne ZnPc und Proben mit aufgedampfter ZnPc-Schicht verglichen. In jeder Messung zeigt sich ein deutlicher Photostrom. Bei 600, 620 und 700 nm fällt dieser allerdings für die Probe mit ZnPc-Schicht höher aus als ohne ZnPc, nur bei 500 nm zeigt sich ein gegenteiliger Effekt. Ein Vergleich der Photonenwellenlängen mit dem Absorbanzspektrum von ZnPc zeigt, dass bei 500 nm ein Minimum in der Absorbanz liegt, während bei den anderen Wellenlängen eine starke Absorption zu erwarten ist. Die Korrelation der Absorption von ZnPc mit dem erhöhten Photostrom ist ein Hinweis darauf, dass angeregte Ladungsträger vom ZnPc in das Silizium injiziert werden.

Abbildung 5.25 **b** zeigt die Photoleitungsmessung eines kodeponierten Komposits, also mit einer Siliziummatrix mit gestörtem Wachstum. Das Spektrum weist bei etwa 720 nm eine erhöhte Photoleitung auf, die nicht der Siliziummatrix zugeordnet werden kann. Dies ist zwar ein kleiner Effekt, aber hierbei ist zu beachten, dass die Ladungstransporteigenschaften der Siliziummatrix laut den TRMC-Messungen schlecht sind. Es liegt also auch bei dieser Probe ein Beleg vor, dass Ladungsträger auch in diesem Komposit eine Injektion der Ladungsträger zeigen.

Messungen an sequentiellen Schichten brachten keine erhöhte Photoleitfähigkeit ge-

genüber mikrokristallinen Siliziumschichten ohne Farbstoff. Ein Grund könnte sein, dass die Messgeometrie parallel zur Probenoberfläche nur die oberste (mikrokristalline Silizium-) Schicht berücksichtigt. Zukünftige Messungen vertikal zur Probenoberfläche, eventuell in einem photovoltaischen Bauteil, sind hier anzustreben. Es könnte allerdings auch sein, dass kein Effekt des Farbstoffs zu sehen war, weil die Lage der organischen Zustände HOMO und LUMO zu den Bandkanten keine Injektion von Ladungsträgern zulässt (siehe Kapitel 6). Ob dies in der Tat so ist, werden die Grenzflächenexperimente im nächsten Kapitel zeigen, in denen die Bandanpassungen verschiedener Zinkphthalocyanine mit graduell verändertem Ionisationspotential zum Silizium ermittelt werden.

Löschen der Fluoreszenz

Eine wichtige Beobachtung in den Experimenten zur Herstellung von Kompositen aus mikrokristallinem Silizium und ZnPc stellt das Löschen der Fluoreszenz in einigen Ramanspektren dar. Fluoreszenz bedeutet die strahlende Rekombination angeregter Elektron-Loch-Paare. Das Löschen kann eine Injektion der Ladungsträger vom ZnPc in die Bänder des Siliziums andeuten. Dies wurde in Kapitel 1.4 anhand der Möglichkeiten eines Förster-Transfers, eines Dexter-Transfers oder eines sequentiellen Transfers einzelner Ladungsträger veranschaulicht. Die Injektion der Ladungsträger wäre eine Grundvoraussetzung für die elektronische Wirksamkeit eines Silizium-Farbstoff-Hybridsystems. In den bisherigen Ergebnissen der Projektpartner haben sich Hinweise ergeben, dass sich eine Injektion der Ladungsträger vollziehen kann. An dieser Stelle wird nun diskutiert, was die Ursache für das Löschen der Fluoreszenz in den Raman-spektren der verschiedenen Komposite darstellen könnte, und inwieweit das Löschen der Fluoreszenz auf Injektion oder auf andere Effekte zurückgeführt werden kann.

Die prinzipiellen Möglichkeiten zum Löschen der Fluoreszenz ergeben sich durch

- Einen strahlungslosen Ladungstransfer vom Farbstoff zum Silizium, wie in Kapitel 1.4 anhand des Förster-Transfers, des Dexter-Transfers und eines sequentiellen Transfers dargestellt
- Eine strahlungslose Rekombination der Exzitonen an Grenzflächenzuständen zwischen Farbstoff und Substrat oder Matrix des Komposits
- Eine Trennung von Elektron-Loch-Paar an der Grenzfläche
- Effekte im ZnPc selbst: weitere Zustände wie Triplettzustände, „intersystem crossing“...

Abbildung 5.26 zeigt die verschiedenen Morphologien des Farbstoffs und der Komposite, in denen Fluoreszenz auftrat. Abbildung 5.26 **a** repräsentiert eine dünne Schicht ZnPc auf einem Glassubstrat, vgl. Abbildung 5.7. Das Löschen der Fluoreszenz korreliert in diesem Fall mit der Exzitonendiffusionslänge in ZnPc, d.h. vor einer strahlenden Rekombination erreicht ein Großteil der Exzitonen die ZnPc-Glas-Grenzfläche. An dieser Grenzfläche können die Exzitonen strahlungslos zerfallen durch eine Rekombination über Grenzflächenzustände oder eine Trennung des Elektronen-Loch-Paares.

Abbildung 5.26 **b** zeigt die zweite Möglichkeit für ein Löschen der Fluoreszenz. Die Farbstoffmoleküle liegen im Komposit oder als Schicht in einer amorphen Anordnung

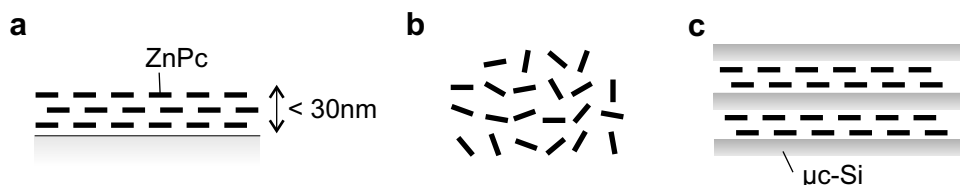


Abbildung 5.26: Morphologien von ZnPc-Schichten und Kompositen, bei denen ein Löschen der Fluoreszenzen auftrat. **a** Dünne Schicht ZnPc auf einem Glassubstrat. **b** Amorphes Wachstum von ZnPc, unabhängig vom (nominellen) Anteil in den kodeponierten Kompositen. **c** In sequentiell abgeschiedenen Kompositen aus mikrokristallinem Silizium (unter bestimmten Voraussetzungen).

vor. Dies war bei allen kodeponierten Kompositen bei offenem Aufbau der Fall, also auch bei „Kompositen“, die einen überwiegenden Anteil an Farbstoff aufwiesen. Es ist also naheliegend, das Löschen der Fluoreszenz dem amorphen Wachstum des ZnPc und nicht einem Größeneffekt der Farbstoffpartikel zuzuschreiben. Es ist allerdings anzunehmen, dass auch in den Schichten mit hohem ZnPc-Anteil Siliziumpartikel vorhanden waren, die auf die Fluoreszenz löschend wirken können.

Die Messungen an den sequentiellen Kompositen haben allerdings ergeben, dass das Löschen der Fluoreszenz nicht mit dem Vorliegen dünner Farbstoffschichten zusammenhängen muss. Die nominellen Schichtdicken einzelner ZnPc-Schichten betrugen in den vorgestellten sequentiellen Kompositen höchstens 20 nm, in den Kompositen mit einer erhöhten Schichtabfolge sogar maximal 3 nm. Nur bei einer Probe, die ZnPc und mikrokristallines Silizium enthielt, trat ein Löschen der Fluoreszenz ein (siehe Abbildungen 5.20 und 5.22). Die anderen Proben unterschieden sich von dieser Probe durch einen geringeren Anteil mikrokristallinen Siliziums (geringere Substrattemperatur) oder eine geringere Siliziumschichtdicke pro Lage (kürzere Abscheidungszeiten) bzw. eine vermutlich geringere Kristallitgröße.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Fluoreszenz in den meisten sequentiell abgeschiedenen Kompositen wäre, dass sich im Komposit während des Abscheidungsprozesses große Farbstoffbereiche bilden, die eine strahlende Rekombination der Ladungsträger ermöglichen, bevor sie eine Grenzfläche erreichen. Aus den Absorbanzspektren in Abbildung 5.21 wurde deutlich, dass die Farbstoffe zumindest nicht in dünnen Schicht vorliegen, sondern sich größere Bereiche an Farbstoff bilden. Der Beleg dafür war, dass die Absorbanzspektren der Komposite die Absorbanzspektren von Schichten aus β -ZnPc abbilden. Voraussetzung für die Bildung größerer Bereiche an Farbstoff könnte in diesem Zusammenhang sein, dass auch die Siliziumschichten nur sehr dünn sind, und deshalb nicht als geschlossene Schicht aufwachsen, bzw. nur genau dort wachsen, wo die zuvor aufgebrauchte ZnPc-Schicht Lücken zum darunterliegenden mikrokristallinen Silizium freigelassen hat. Man kann davon ausgehen, dass die Materialien auf sich selbst leichter wachsen als auf dem anderen Material. Die Morphologie des dann entstehenden Komposits zeigt schematisch Abbildung 5.27 **a**. Dies könnte z.B. für Probe a aus Abbildung 5.21 gelten. Die hellen Bereiche stellen mikrokristallines Silizium dar, die dunklen den Farbstoff. Links dargestellt ist die nominelle Schichtdicke von Silizium und Farbstoff für je eine Lage. Die Farbstoffbereiche im Komposit reichen über mehrere Lagen hinweg. Das Wachsen des Siliziums um die Farbstoffbereiche

5. Charakterisierung der Komposite

erzeugt eine hohe Rauigkeit der Oberfläche. Um eine Fluoreszenz zu ermöglichen, müssten die Farbstoffbereiche etwa 20 nm groß sein. Die mögliche Morphologie zur Probe b aus Abbildung 5.21 zeigt Abbildung 5.27 **b**. Bei dieser Probe wurde ein Löschen der Fluoreszenz beobachtet. Sie zeichnet sich durch eine höhere nominelle Schichtdicke der einzelnen Siliziumlagen aus, die durch höhere Depositionszeiten erreicht wurden. Eine Ursache könnte sein, dass die einzelnen Siliziumschichten geschlossen vorliegen und sich deshalb nicht mehr so große Farbstoffbereiche ausbilden können. Dort gebildete Exzitonen erreichen also die Grenzfläche und werden in das Silizium injiziert oder rekombinieren.

Allerdings wies auch die Probe b eine hohe Rauigkeit auf, die aber nicht vermessen wurde. Dies weist wie in Probe a auf größere Farbstoffbereiche hin. Gegen die auf der Morphologie des sequentiell abgeschiedenen Komposits basierende Hypothese spricht, dass die Schichtdicke der Farbstoffschichten summiert über das gesamte Komposit nur zwischen 12 und 30 nm betragen, und damit die Bildung von 20 nm großen Bereichen nicht wahrscheinlich erscheint.

Eine weitere Erklärung für die Fluoreszenzphänomene bezieht die Annahme mit ein, dass das mikrokristalline Silizium je nach Abscheidebedingungen unterschiedliche Kristallitgrößen aufwies. Dies war erkennbar anhand der Verschiebung der Ramanlinien in Abbildung 5.23. Die Bildung von Körnern mit sehr kleinem Durchmesser kann die elektronischen Eigenschaften verändern. Es bildet sich ein Übergangsstadium von mikrokristallin zu amorph. Entsprechend nähert sich die Bandlücke dem Wert von amorphem Silizium an. Dies ist sowohl von der Herstellung mikrokristalliner Schichten mit Korngrößen von wenigen Nanometern bekannt [145], als auch von Messungen der *quantum size effects* in elektrochemisch hergestelltem nanokristallinem Silizium [146]. Die Auswirkungen auf die sequentiellen Komposite sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Abbildung 5.28 **a** zeigt den Fall eines Komposits, in dem die Fluoreszenz gelöscht wurde. Die angeregten Ladungsträger können von HOMO und LUMO des ZnPc-Moleküls an der Grenzfläche in die Bänder des Siliziums injiziert werden. Auch die Injektion eines einzelnen Ladungsträgers kann zum Löschen der Fluoreszenz führen. Läuft die Injektion aber über einen Transfer des Exzitons ab, kann eine Aufweitung der Bandlücke des Siliziums dazu führen, dass diese Injektion nicht mehr möglich ist, wenn einer der Molekülzustände in der Bandlücke des Siliziums liegt (Abbildung 5.28 **b**). Ein Extremfall wäre eine so große Aufspaltung, dass beide Molekülzustände innerhalb der Bandlücke liegen (Abbildung 5.28 **c**). Dann kann keiner der genannten Transfermechanismen zum Löschen der Fluoreszenz beitragen.

Ein abschließendes Urteil über das Löschen der Fluoreszenz zu fällen, erscheint schwierig, da mikrokristallines Silizium ein sehr komplexes Material darstellt. Die Kristallite in der mikrokristallinen Matrix der Komposite könne zum Beispiel mehr oder weniger ausgeprägte amorphe Randschichten ausbilden. Der Übergang zwischen kristalliner und amorpher Phase ist nicht abrupt, und die genaue Bandanpassung und die Bandlücke kann dementsprechend variieren. Eine weitere wichtige Rolle dürften Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustände spielen, die ebenfalls von der Korngröße abhängen (Abbildung 5.28 **d**). Eine Rekombination der angeregten Ladungsträger über Grenzflächenzustände kann eine zusätzliche Ursache für das Löschen der Fluoreszenz sein. In diesem Zusammenhang kommt der Passivierung der Zustände in der Bandlücke des Siliziums durch Wasserstoff eine wichtige Bedeutung zu, da eine ausreichende Passi-

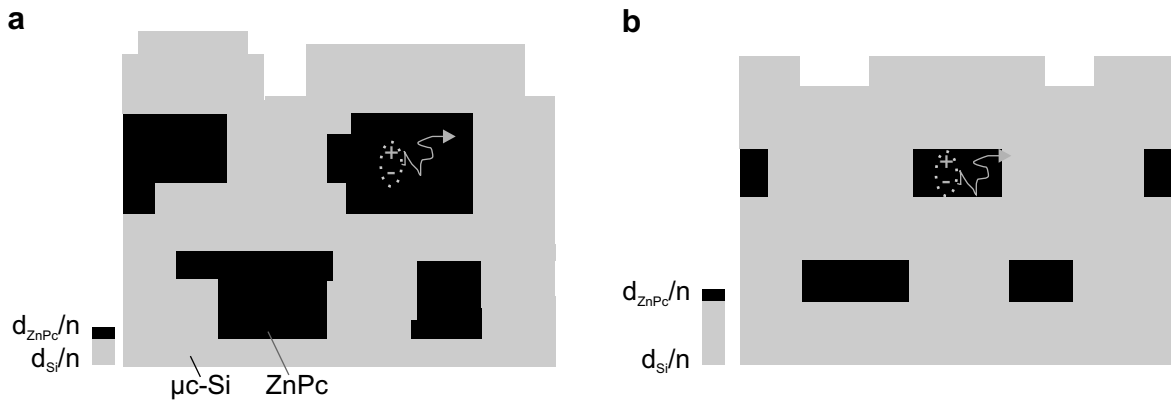


Abbildung 5.27: Schematische Darstellung zur morphologischen Betrachtung des Auftretens und Löschens der Fluoreszenz. Morphologie **a** weist große Farbstoffbereiche auf, die eine strahlende Rekombination der Ladungsträger erlauben, in Morphologie **b** erreichen die Elektron-Loch-Paare die Grenzfläche und eine strahlende Rekombination wird verhindert.

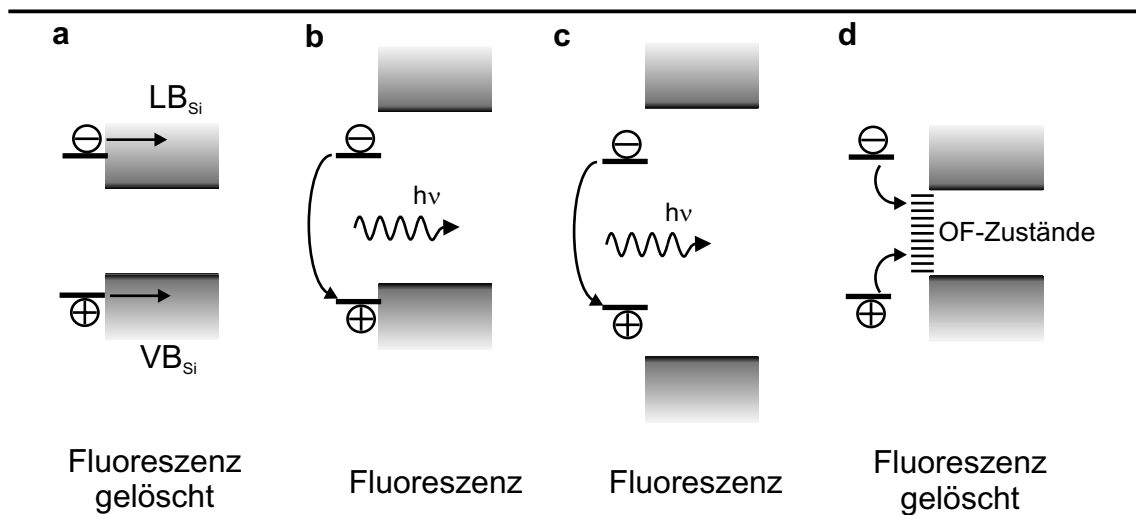


Abbildung 5.28: Schematische Darstellung zur elektronischen Betrachtung des Auftretens und Löschens der Fluoreszenz. Die Fluoreszenz wird gelöscht, wenn die Bandanpassung eine Injektion des oder der Ladungsträger zulässt (**a**). In **b** und **c** können die Ladungsträger nicht injiziert werden. Das Löschen der Fluoreszenz ist auch über die Rekombination der Ladungsträger an Grenzflächenzuständen möglich (**d**).

5. Charakterisierung der Komposite

verhinderung die Rekombination von Ladungsträgern über Grenzflächenzustände verhindern könnte. Die Funktionalität eines Silizium-Farbstoff-Hybridsystems lässt sich in dieser Konsequenz nur durch Messung eines Ladungstransfers zeigen.

6. Messergebnisse der Grenzflächenexperimente

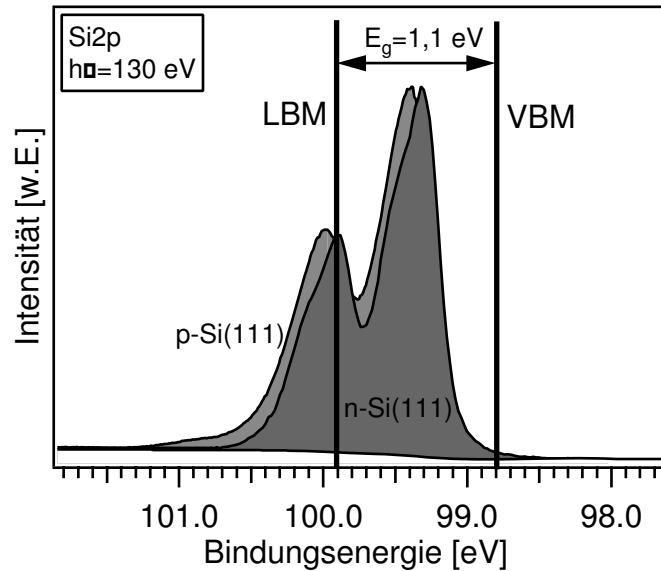
Die Grenzflächenexperimente wurden in zwei verschiedenen Messzeiten am Strahlrohr U49/2 bei BESSY II vorgenommen. In einer ersten Messzeit wurden ZnPc und F₁₆ZnPc auf Si(111):H im *single bunch*-Betrieb des Speicherrings vermessen. Bei dieser Betriebsart beträgt der Ringstrom und damit die mittlere Intensität der Anregungsstrahlung nur etwa ein Zehntel des Wertes bei Normalbetrieb. Die Experimente wurden zunächst in dieser Betriebsart durchgeführt, um eine strahlungsinduzierte Zersetzung der Moleküle zu vermeiden. Die Intensitäten der Spektren sind entsprechend niedrig und das Signal-Rausch-Verhältnis leidet darunter. Bei der zweiten Messzeit wurde im Normalbetrieb gemessen, nachdem sich die Vorsichtsmaßnahme der geringeren Intensität als unbegründet erwies.

6.1. Vorbemerkungen zu Substrat und Adsorbaten

6.1.1. Qualität des Substrats

Grundlage für die Modellexperimente bildete die Präparation des Siliziumsubstrates. Das Vorgehen bei der Präparation der Si(111)-Wasserstoffterminierung wurde in Kapitel 4 erläutert. Eine wichtige Frage neben der Kontamination der Oberfläche ist die der elektronischen Ausgangssituation der Substrate in den Experimenten. Bei der Vorstellung der Modellexperimente in Kapitel 2 wurde auf die Beseitigung der Oberflächenzustände durch die Wasserstoffterminierung hingewiesen. Eine gute Wasserstoffterminierung zeichnet sich dadurch aus, dass das durch die Oberflächenzustände erzeugte *Fermilevel-Pinning* aufgehoben wird, d.h. man erhält einen Flachbandfall. Dies ist feststellbar, wenn p- und n-Silizium mit der gleichen Methode passiviert werden, da dann die Fermienergie an einer anderen energetischen Position in der Bandlücke des Siliziums liegen. Damit ändert sich auch die Lage der Si2p-Rumpfniveaus [147]. In Abbildung 6.1 sind jeweils Spektren der Si2p-Rumpfniveaus von p-Si(111) und n-Si(111) dargestellt. Die Lage der Valenzbandkante erhält man durch die Materialkonstante $\Delta E_{k,VB}$, die die Differenz von Rumpfniveaus und Valenzbandkante angibt. Für $\Delta E_{Si2p_{3/2},VB}$ wurde in dieser Arbeit ein Wert von 98,8 eV angenommen. Die Leitungsbandkante ergibt sich aus der Lage der Valenzbandkante und der Energie der Bandlücke. Die Dotierkonzentration der p-Siliziumwafer betrug laut Herstellerangaben etwa 10^{15} cm^{-3} , was einer Lage des Fermienergieaus bezüglich des VBM im Volumen von 0,23 eV entspricht [116]. Die Dotierkonzentration der n-Siliziumwafer betrug etwa $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, was einer Lage des Fermienergieaus bezüglich des VBM im Volumen von 0,94 eV entspricht [116]. Man erkennt aus der Lage der Si2p-Rumpfniveaus für beide Dotierungen, dass sich das Fermienergieaus an der Oberfläche etwa in der Mitte der Bandlücken befindet (n-Si2p sogar um ca. 90 meV bei geringeren BE). Das bedeutet, dass das Fermienergieaus für beide Dotierungen in der Bandlücke gepinnt ist. Es konnte somit offensichtlich keine totale elektronische Wasserstoffpassivierung erreicht werden, mit der das *Fermilevel-Pinning*

Abbildung 6.1:
Photoelektronenspektren der Si2p-Rumpfniveaus von wasserstoffterminiertem p- und n-Si(111) bei einer Anregungsenergie von 130 eV.



aufgehoben wäre.

Die Unterscheidung zwischen den Dotierungen kann man erzielen, indem man die Proben während der Messung beleuchtet [148]. Die Folge ist die Ausbildung einer sogenannten Oberflächenphotospannung. Der Effekt auf die Bindungsenergie des Si2p-Rumpfniveaus ist in Abbildung 6.2 für n- und p-Silizium dargestellt. Im Falle des n-Si verschiebt sich die Lage der Si2p-Emissionslinie zu höheren Bindungsenergien, bei p-Si zu geringeren Bindungsenergien. Die Verschiebung kommt dadurch zustande, dass die durch die Oberflächenzustände induzierte Bandverbiegung unter Belichtung im Nicht-Gleichgewicht zurückgebildet wird (Abbildung 6.3).

Die Oberflächenphotospannung beträgt in Abbildung 6.2 für n-Si 250 meV, während sie bei p-Silizium mit 50 meV nur gering ausfällt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Passivierung des n-Si besser gelungen ist, da eine größere Verschiebung der Rumpfniveaus auf eine geringere Oberflächenzustandsdichte (geringere Oberflächen-Rekombinationsgeschwindigkeit) hinweist. Ein Grund hierfür könnte die geringere Fehlorientierung der n-Siliziumwafer sein. Die Fehlorientierung betrug laut Herstellerangaben 5° für n-Si und 10° für p-Si. Von der Fehlorientierung des Wafers hängt die Stufendichte der Substratoberfläche ab. Eine größere Stufendichte bedeutet auch eine größere Defektdichte an der Oberfläche.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass die Gestalt der Si2p-Emissionslinien in Abbildung 6.1 nicht exakt gleich ist, sondern das p-Si bei etwa 101 eV eine zusätzliche Emission geringer Intensität zeigt. Diese kann darauf zurückgeführt werden, dass die Umordnung der Atome aus der 7x7-Rekonstruktion nicht vollständig stattgefunden hat, oder dass Reste von Oxiden vorhanden sind. Die Emissionslinie des n-Si hingegen ist vergleichbar mit Literaturspektren von wasserstoffterminiertem Si(111). Bei Karlsson et al. [117] sind die gleichen Messeinstellungen (Anregungsenergie, Messwinkel) gewählt wie in den Messungen dieser Arbeit. Dort wurde die Si2p-Emission mit sechs Komponenten angepasst, andere Autoren verwenden weniger [147]. In Abbildung 6.4 ist die Si2p-Emissionslinie mit den drei stärksten Komponenten dargestellt, was eine sehr gute Anpassung an das Spektrum ergibt. Die Bezeichnung B (*bulk*) bezieht sich auf die Vo-

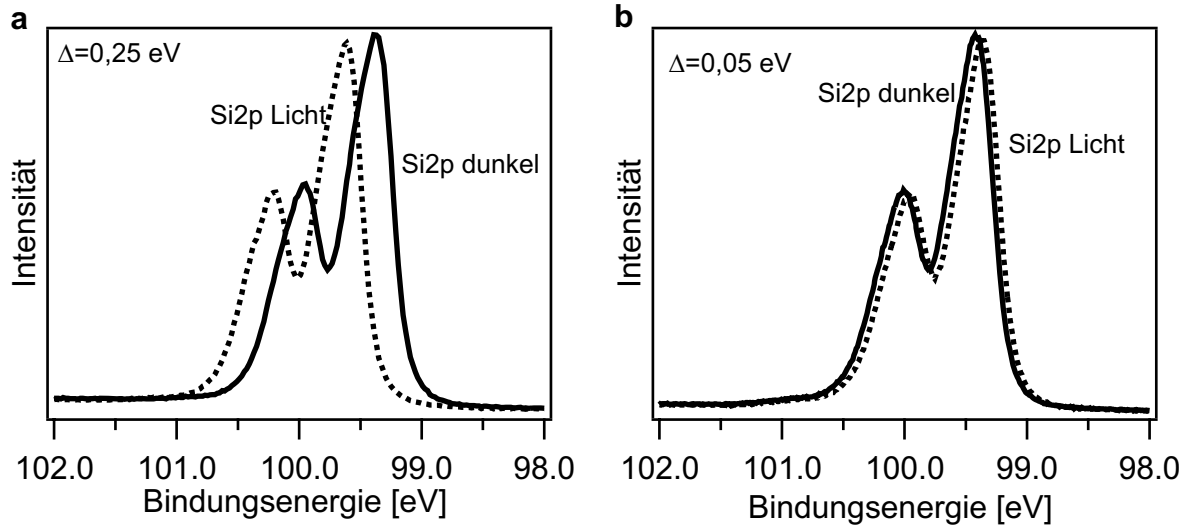


Abbildung 6.2: Si2p-Rumpfniveaus der wasserstoffterminierten **a** n- und **b** p-Siliziumsubstrate bei normaler Messung und unter Beleuchtung.

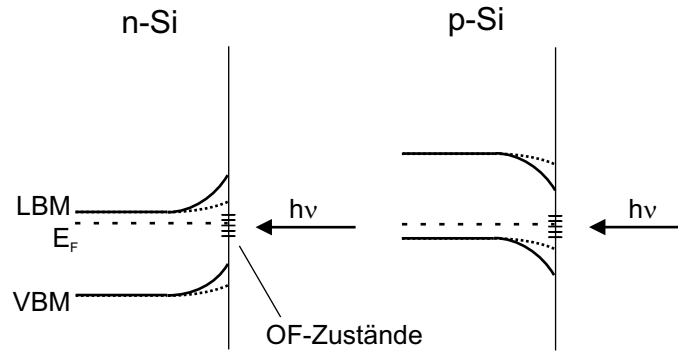


Abbildung 6.3: Darstellung des Effekts der Oberflächenphotospannung auf die Bandverbiegung, die durch Oberflächenzustände erzeugt wird. Die durchgezogenen Linien stellen den Potentialverlauf der Bänder ohne Beleuchtung dar, die gestrichelten Linien mit Beleuchtung.

lumenkomponente, S_1 ($S = \text{surface}$) auf die Oberflächenkomponente der Si-H-Bindung. Die Herkunft der S_2 -Komponente ist noch nicht vollständig geklärt, aber wohl auf Si-Atome der zweiten oder dritten Lage zurückzuführen [147].

Auch wenn offensichtlich keine ideale Passivierung erreicht wurde, sind die hier präparierten Oberflächen für die Grenzflächenexperimente geeignet. Sie wurden nahezu kontaminationsfrei hergestellt, und auch bei der Herstellung der Komposite sind keine defektfreien Ober- bzw. Grenzflächen zu erwarten. Somit stellen die präparierten Substrate eine geeignete Modelloberfläche dar.

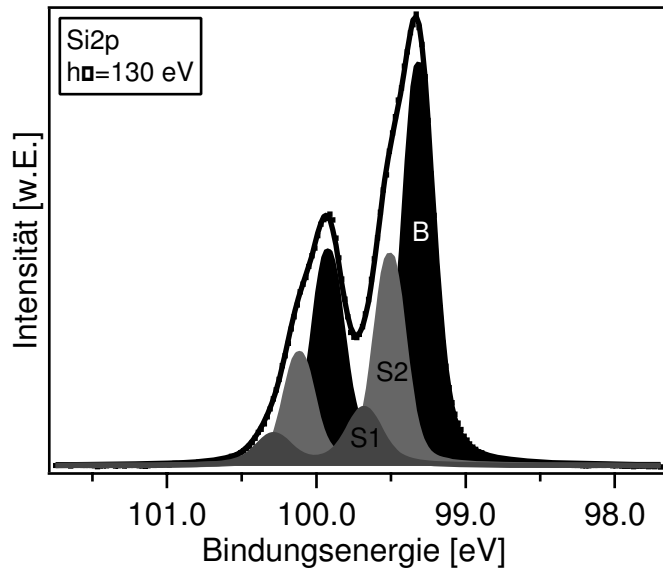


Abbildung 6.4: Anpassung des Si2p-Rumpfniveaus einer wasserstoffterminierten n-Si(111)-Probe mit Volumen- (B) und Oberflächenkomponenten (S₁ und S₂).

6.1.2. Vorbemerkungen zu den Zinkphthalocyaninen

Abbildung 6.5 zeigt die C1s-Rumpfniveauspektren der Reihe ZnPc bis F₁₆ZnPc bei der jeweils höchsten Bedeckung, die in den Experimenten gemessen wurde. Die Schichtdicken betragen wenige Monolagen. Die Messungen sind sehr oberflächensensitiv durch die geeignete Auswahl der Anregungsenergie (45 bis 65 eV über der jeweiligen Bindungsenergie). Man erkennt mehrere Komponenten des Kohlenstoffs, die durch chemische Verschiebung in den C-C-, C-N- und C-F-Bindungen zustande kommen. Die Spektren wurden auf die Intensität des Anteils der C-N-Bindungen normiert, da deren Anteil an den Kohlenstoffbindungen unabhängig von der Fluorierung ist. Zusätzlich wurden die Spektren energetisch auf die Position der C-N-Bindung des ZnPc normiert, um die relativen Abstände der Bindungsenergien aus den verschiedenen Komponenten deutlich zu machen. Es wurde die C-N-Bindung als Referenz gewählt, da davon ausgegangen wird, dass diese durch ihre geometrische Anordnung im Inneren des Moleküls am wenigsten

Abbildung 6.5: SXP-Spektren des C1s-Rumpfniveaus von ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc auf Si(111). Die Spektren sind auf die Intensität des C-N-Anteils normiert und die Lage auf die Bindungsenergie des C-N-Anteils in ZnPc verschoben. Die Anregungsenergien betrugen 350 eV für die Experimente mit ZnPc und F₁₆ZnPc sowie 330 eV für die Experimente mit F₄ZnPc und F₈ZnPc.

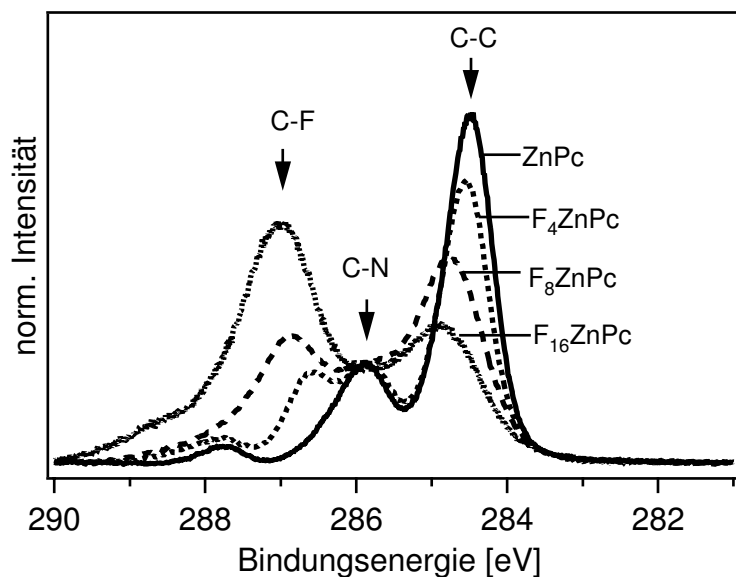


Tabelle 6.1: C1s-Rumpfniveaumissionen von ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc auf Si(111) bei einer Schichtdicke von 1-2 nm. Vergleich der Bindungsenergien der verschiedenen Komponenten und deren *shake-up*-Satelliten (in Klammern die Abstände von *shake-up* zur zugehörigen Komponente), sowie der Intensitätsverhältnisse (in Klammern die Verhältnisse der verschiedenen C-Atome nach der Summenformel) und der Halbwertsbreiten für die C-C-Emissionen.

	E_B von C1s vs. E_F					
	C-C	C-N	C-F	S_{C-C}	S_{C-N}	S_{C-F}
ZnPc	284,5	285,9		286,1 (1,6)	287,8 (1,9)	
F ₄ ZnPc	284,8	286,1	286,9	286,7 (1,9)	288,0 (1,9)	288,5 (1,6)
F ₈ ZnPc	284,7	285,9	286,9	286,4 (1,7)	287,8 (1,9)	288,5 (1,6)
F ₁₆ ZnPc	284,6	285,6	286,8	286,5 (1,9)	287,5 (1,9)	288,5 (1,7)

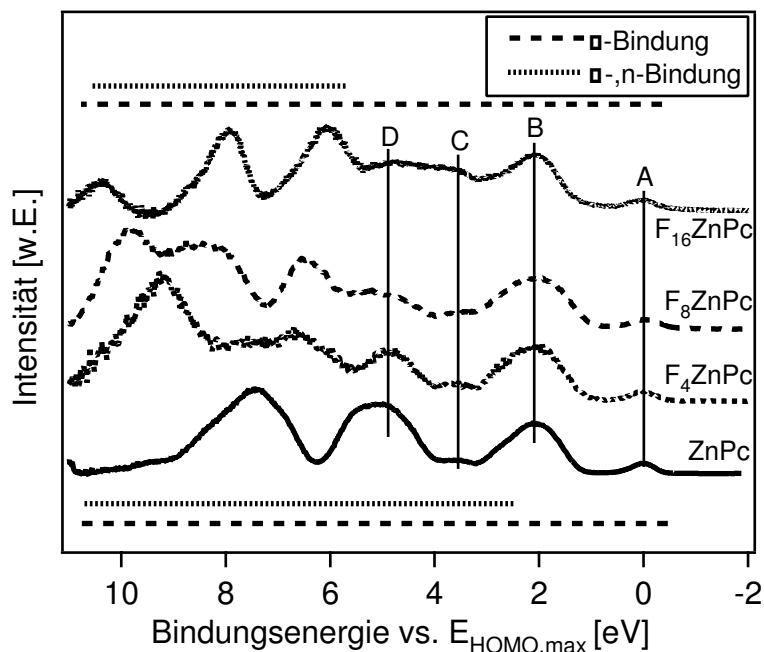
	rel. Intensitäten		FWHM C-C
	C-N/C-C	C-F/C-C	
ZnPc	0,3 (0,33)	0 (0)	0,66
F ₄ ZnPc	0,38 (0,4)	0,22 (0,2)	0,66
F ₈ ZnPc	0,38 (0,5)	0,55 (0,5)	0,88
F ₁₆ ZnPc	0,84 (1,0)	1,9 (2,0)	1,22

von der Fluorsubstitution beeinflusst werden. Die Bindungsenergie der jeweiligen Komponenten wird aus mathematischen Anpassungen der Spektren gewonnen. Hierzu wird zunächst der durch Emissionen von Sekundärelektronen verursachte Untergrund mit einer stufenförmigen Funktion abgezogen. Die Anpassung der Spektren erfolgt dann durch eine „least square fit“-Methode, wobei jede Komponente mit einer sogenannten Voigt-Funktion (Faltung von Gauss- und Lorentz-Funktion) beschrieben wird.

Im Spektrum des ZnPc sind drei Maxima erkennbar, bei 284,5 eV entsprechend der C-C-Bindung, etwa 286,0 eV entsprechend der C-N-Bindung und etwa 288,0 eV für einen *shake-up*-Satelliten. Der Satellit kommt durch eine beim Photoemissionsprozess zusätzlich erfolgende Anregung von Elektronen aus dem HOMO in das LUMO zustande [149][150][151]. Der energetische Abstand dieses Satelliten zu der zugehörigen Komponente des Kohlenstoffs entspricht etwa der optischen HOMO-LUMO-Energielücke von 1,8 eV. Satelliten existieren ebenfalls zu den C-N-Bindungen und C-C-Bindungen, bei ZnPc wird aber der zur C-C-Bindung gehörende Satellit von den C-N-Hauptemissionslinien überdeckt [149, 150]. Zur vollständigen Beschreibung des Intensitätsverlaufs des Spektrums wird dieser zusätzliche Satellit berücksichtigt.

Mit zunehmender Fluorsubstitution verringert sich die Komponente um 284,5 eV und bei ca. 286,8 eV taucht eine zusätzliche auf, die den C-F-Bindungen entspricht. Die durch mathematische Anpassung vorgenommene Auswertung der Spektren ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die Bindungsenergien sind dort wie gemessen wiedergegeben. Da die Bedeckungen in den Grenzflächenexperimenten sehr gering waren, ist damit zu

Abbildung 6.6: UP-Spektren mit einer Anregungsenergie von 21,22 eV (HeI) der Reihe ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc auf Si(111). Es sind vier Strukturen indiziert, die deutlich zugeordnet werden können. Hinzugefügt sind die Energiebereiche von Emissionen aus π -Bindungen und σ - oder n-Bindungen für ZnPc und F₁₆ZnPc (aus [83]).



rechnen, dass die Absolutwerte der Bindungsenergien noch nicht die Werte im Volumen der Molekülkristalle darstellen. Die Differenzen der Bindungsenergien verschieden gebundener C-Atome zeigen aber, dass diese nicht konstant verlaufen. Während die Differenz zwischen C-C-Bindung und C-F-Bindung 2,2 eV beträgt, verringert sich die Differenz zwischen C-C- und C-N-Bindung von 1,3 eV bei ZnPc und F₄ZnPc auf 1,1 eV bei F₈ZnPc und 1,0 eV bei F₁₆ZnPc. Geht man davon aus, dass die Bindungsenergien der im inneren Bereich des Moleküls liegenden C-N-Bindungen am wenigsten beeinflusst von der Fluorsubstitution sind, lassen sich auch noch Auswirkungen der Fluorsubstitution auf die C-C-Bindung an den Benzolringen der Phthalocyaninmoleküle ablesen. Dies wird zusätzlich bestätigt durch die Verbreiterung der C-C-Emissionslinien in den höher fluorsubstituierten Molekülen.

Die Differenzen der Bindungsenergien von einer Emissionslinie zum entsprechenden Satelliten liegen zwischen 1,6 und 1,9 eV. Der durchschnittliche Wert beträgt hierbei unabhängig von der Fluorsubstitution etwa 1,8 eV. Dieser Wert gibt die optische HOMO-LUMO-Lücke wieder und zeigt, dass die optischen Energielücken der verschiedenen fluorsubstituierten Phthalocyanine ähnliche Werte aufweisen (siehe unten).

Abbildung 6.6 zeigt die zugehörigen Valenzbandspektren. Man erkennt mehrere charakteristische Strukturen. Messungen mit UPS an ZnPc und F₁₆ZnPc in der Gasphase [83] belegen, dass die charakteristischen Strukturen im Wesentlichen von Molekülorbitalen abgeleitet werden können und keine Eigenschaft des Molekülfestkörpers darstellen. Die ersten vier Strukturen des ZnPc sind in der Abbildung indiziert. Struktur A entspricht dem HOMO. Man erkennt, dass die Strukturen A und B bei allen Molekülen zu finden sind, während Struktur D mit zunehmendem Fluorgehalt verschwindet. Die Erklärung liegt im Charakter der detektierten Molekülorbitale, die bestimmten Bindungen oder Atomsorten zugeordnet werden können. In Abbildung 6.6 sind für ZnPc und F₁₆ZnPc die Bereiche gekennzeichnet, in denen die Valenzbandemissionen von Elektronen aus π -Bindungen oder von σ -Bindungen und nichtbindenden Orbitalen stammen.

Diese Informationen sind der Veröffentlichung von Schlettwein et al. [83] entnommen. Die Zuordnung der Strukturen zu π - und σ -Bindungen zeigt, dass die Strukturen A und B einzig aus dem π -Elektronensystem der Moleküle stammen. Bei F₁₆ZnPc ist der Einfluss der σ -Bindungen noch weiter reduziert als bei ZnPc. Es ist bekannt, dass das HOMO (Struktur A) fast vollständig C-Charakter hat [45]. Ähnliches gilt für das LUMO. Dies ist der Grund dafür, dass die optischen Übergänge in diesem Bereich wenig mit der Fluorierung variieren. Dieses Ergebnis wird durch Rechnungen zu den Orbitalenergien an verschiedenen substituierten Phthalocyaninen bestätigt [152][153].

6.2. Heterogrenzflächen der Reihe ZnPc bis F₁₆ZnPc auf Si(111):H

Im Folgenden werden die Grenzflächenexperimente von ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc auf wasserstoffterminiertem Si(111) im einzelnen vorgestellt. Der Verlauf der Zustände in Abhängigkeit der Bedeckung mit Farbstoff wird dabei relativ detailliert ausgeführt. Das Ziel ist jedoch, über eine Bandanpassung von HOMO und LUMO der Farbstoffe zu den Bandkanten des Siliziums eine Auswahl zu treffen, ob einer der Farbstoffe für einen Ladungstransfer als besonders geeignet erscheint. Deshalb wird auf Details in der Grenzflächenausbildung nur qualitativ eingegangen, und geringe Unterschiede im Verlauf der Zustände nicht diskutiert. Da in den Kompositen kleine Farbstoffcluster angestrebt wurden, wurde eine Versuchsdurchführung bis zu nominellen Bedeckungen von 2 ML als ausreichend angesehen. Eine Zusammenfassung der einzelnen Experimente in Form der Bandanpassungen wird nach Ausführung der Einzelexperimente vorgenommen.

Die Grenzflächenexperimente der ersten Messzeit am Strahlrohr U49/2 bei BESSY II mit ZnPc und F₁₆ZnPc wurden auf p-Si(111) vorgenommen. Da sich dieses Substrat als weniger geeignet zur Wasserstoffpassivierung erwies als die n-Si(111)-Wafer, wurde in der zweiten Messzeit die Dotierung gewechselt. Im Laufe dieser Arbeit stand lediglich eine weitere Messzeit an einem anderen Strahlrohr (TGM7) zur Verfügung, das nur Anregungsenergien zwischen 120 und 15 eV liefert und damit die Rumpfniveaumissionen der Farbstoffmoleküle nicht erfasst. Es lässt sich jedoch das Si2p-Niveau mit einer Anregungsenergie von 120 eV messen, und macht somit die Bearbeitung der eigentlichen Fragestellung, nämlich die Bestimmung der Diskontinuität der HOMO-Zustände zum Valenzbandmaximum des Siliziums, möglich. An diesem Strahlrohr wurden Messungen von ZnPc und F₁₆ZnPc auf n-dotiertem Silizium vorgenommen. An den entsprechenden Stellen der Experimente von ZnPc und F₁₆ZnPc auf p-Si(111):H werden die Werte aus der TGM7-Messzeit zum Vergleich herangezogen (vgl. auch Abbildung 6.23 im letzten Teilkapitel). Im Voraus lässt sich sagen, dass man mit Siliziumsubstraten bei der Dotierungen auf gleiche Ergebnisse bezüglich der Lage der HOMO-Zustände zum Valenzbandmaximum kommt.

6.2.1. ZnPc auf Si(111):H

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen die Photoelektronenspektren zur Aufdampfsreihe von unsubstituiertem ZnPc auf einem wasserstoffterminierten p-Si(111)-Wafer bei ver-

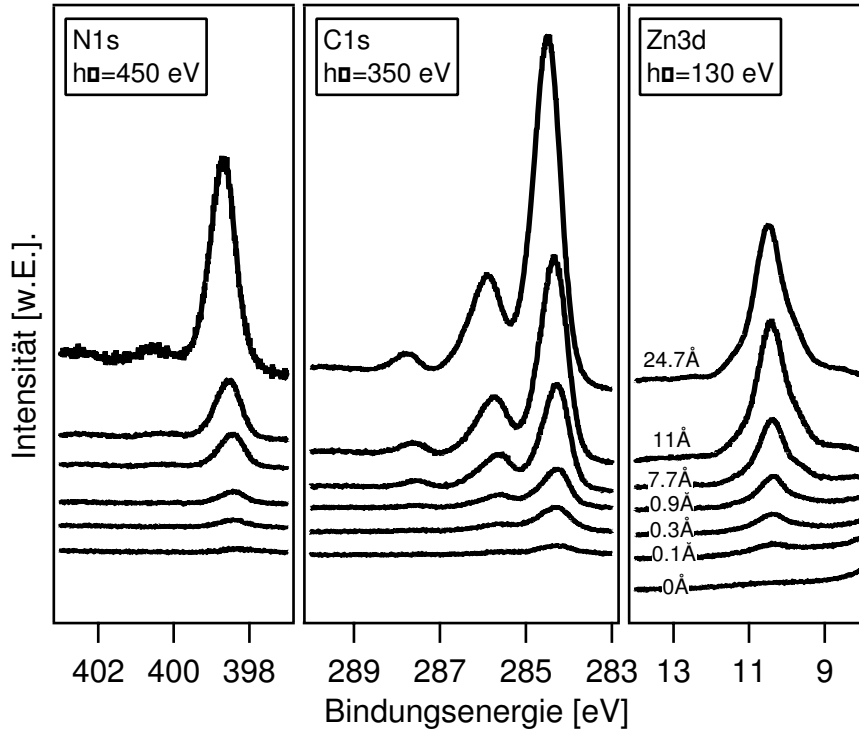


Abbildung 6.7: Photoelektronenspektren der Rumpfniveaumissionen von N1s, C1s und Zn3d aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit ZnPc.

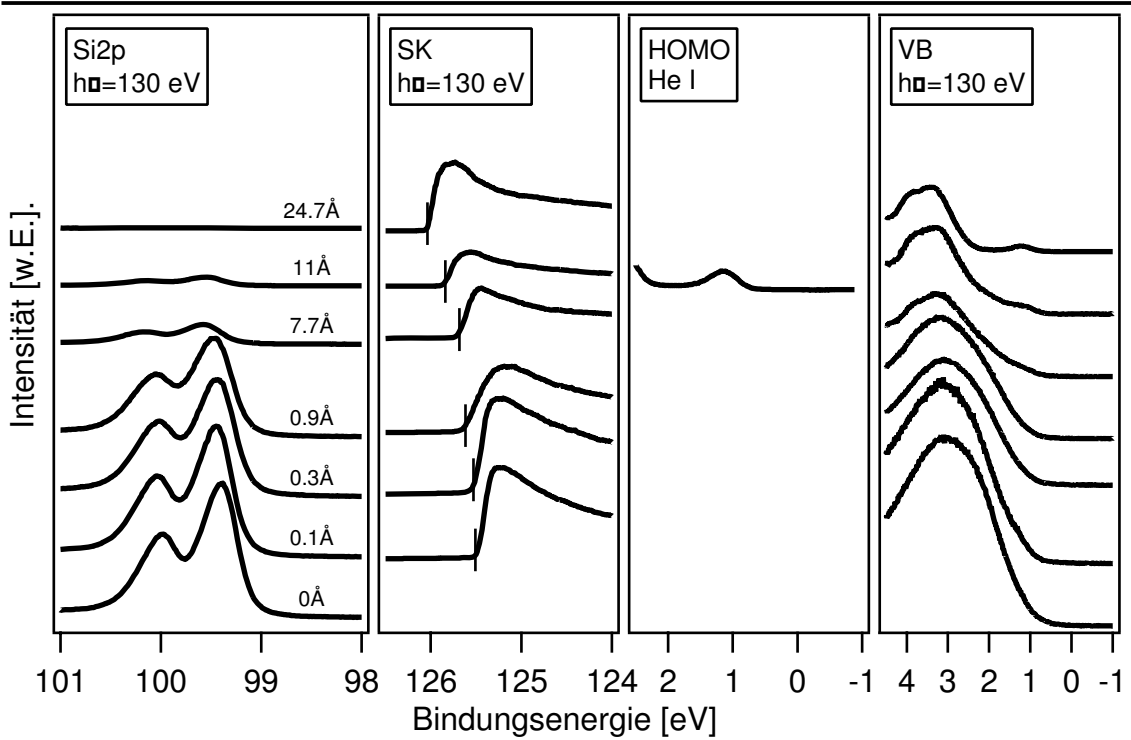


Abbildung 6.8: Photoelektronenspektren der Si2p-Rumpfemissionen, der Sekundärelektronenkante unter 130 eV Anregungsenergie und des HOMO unter 21,22 eV Anregungsenergie, aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit ZnPc.

schiedenen nominellen Bedeckungen bis zu einer maximalen Bedeckung von 24,7 Å.

In Abbildung 6.7 sind die Rumpfniveaumissionen des ZnPc dargestellt. Die Anregungsenergien betrugen 450 eV für N1s, 350 eV für C1s, und 130 eV für Zn3d. Man erkennt bei allen Rumpfniveauspektren des Farbstoffs die Zunahme der Intensitäten mit fortschreitender Bedeckung. Die charakteristische Aufspaltung der C1s-Emission in drei Komponenten ist schon bei geringen Bedeckungen vorhanden und zeigt an, dass keine Reaktion von ZnPc mit dem Substrat stattgefunden hat. Im Spektrum der N1s-Emission erkennt man, wie bei den C1s-Spektren, eine Satellitenstruktur bei ca. 400,5 eV durch einen *shake-up*.

In Abbildung 6.8 sind die Rumpfniveaumissionen des Si2p, die Sekundärelektronenkannten und der Valenzbandbereich unter einer Anregungsenergie von 130 eV, sowie das HOMO bei 11 Å unter einer Anregungsenergie von 21,22 eV dargestellt. Die Abnahme der Si2p-Intensität zeigt die fortschreitende Bedeckung mit ZnPc an. Zwischen dem vierten und dem fünften Spektrum steigt die Bedeckung sehr stark von 0,9 Å auf 7,7 Å an, obwohl die Gesamtaufdampfzeit nur verdoppelt wurde. Dies könnte darauf hindeuten, dass während dieses Aufdampfschritts die erste geschlossene Monolage an ZnPc gebildet wurde und der Haftkoeffizient auf ZnPc höher ist.

Die Spektren in Abbildung 6.8 enthalten die Informationen zur Erstellung der Bandanpassung von ZnPc auf Si(111):H. Die Bindungsenergie der Si2p-Rumpfniveaus liefert die Lage des Valenzbandmaximums, und die Bindungsenergie der Sekundärelektronenkannte liefert die Austrittsarbeit. Die Lage des HOMO lässt sich prinzipiell aus dem HeI-Spektrum und aus den Spektren, die mit 130 eV Anregungsenergie erhalten wurden, ablesen. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, wurde aber vor allem in den Experimenten von F₁₆ZnPc auf Si festgestellt, dass die Strukturen in den Spektren der verschiedenen Anregungsenergien abweichende Bindungsenergien aufwiesen. Dieser Effekt wird am Ende dieses Kapitels diskutiert. Für die Auswertung aller Experimente wurden die HeI-Spektren herangezogen, da sie eine höhere Oberflächensensitivität als die Spektren mit 130 eV Anregungsenergie aufweisen, mit einer ähnlichen Austrittstiefe wie die Rumpfniveaumissionen.

Die Änderung der Si2p-Bindungsenergie im Verlaufe eines Grenzflächenexperimentes weist auf die Ausbildung einer Bandverbiegung in Folge eines Ladungstransfers hin. Anstatt die Bandverbiegung als Änderung des VBM bezüglich des Fermi-niveaus darzustellen, kann man auch das VBM als Referenz verwenden und die Änderung des Fermi-niveaus in der Bandlücke des Siliziums darstellen. Dies ist in Abbildung 6.9a gezeigt. Energien oberhalb des VBM sind als negative Werte dargestellt. In dieser Darstellung ist die Richtung des Ladungstransfers direkt ablesbar. Das Substrat wies in dem vorliegenden Grenzflächenexperiment eine Bindungsenergie der Si2p_{3/2}-Volumenkomponente von 99,37 eV auf. Das Fermi-niveau liegt also 0,57 eV über dem VBM und damit in der Bandlückenmitte. Die Lage des Fermi-niveaus verschiebt sich im Verlaufe des Experiments auf 0,75 eV bei einer Bedeckung von 7,7 Å und 0,72 eV bei einer Bedeckung von 11 Å. Es gelangen also Elektronen vom ZnPc zum Silizium, die zu einer Zunahme der Bandverbiegung an der Oberfläche des Siliziums um etwa 150 meV führt. Die Bandanpassung aus dem Grenzflächenexperiment von ZnPc auf p-Si(111):H zeigt Abbildung 6.9 b. Das Banddiagramm berücksichtigt die Grenzflächenbildung für eine Schichtdicke des ZnPc von 11 Å. Die gesamte Bandverbiegung beträgt 0,49 eV.

Aus den Sekundärelektronenkannten erhält man die Änderung der Austrittsarbeit an

der Oberfläche bzw. den Verlauf des Vakuumniveaus. Die Darstellung des Vakuumniveaus bezüglich des Valenzbandmaximums ergibt das Ionisationspotential, und gleichzeitig wird durch das Herausrechnen der Bandverbiegung der Beitrag des ausgebildeten Dipols zur Kontaktbildung deutlich gemacht. Das Ionisationspotential des wasserstoffterminierten Siliziumsubstrats beträgt $-5,05\text{ eV}$, bei einer Bedeckung von 11 \AA verringert es sich auf $-4,85\text{ eV}$. Daraus ergibt sich ein Grenzflächendipol von $\delta = 0,2\text{ eV}$. Das positive Vorzeichen bedeutet, dass der positive Ladungsschwerpunkt des Dipols auf der Seite des ZnPc liegt.

Die Bandverbiegung im Silizium wirkt sich auf alle Emissionslinien des Adsorbats mit dem gleichen Betrag aus. Die Bindungsenergie des HOMO ist deshalb in Abbildung 6.9 unter Abzug des Wertes $E_F - E_{VBM}$ eingetragen. Die Bindungsenergie des HOMO beträgt bei einer Bedeckung von 11 \AA $1,13\text{ eV}$, entsprechend ergibt sich in Abbildung 6.9 ein Wert von $0,41\text{ eV}$ gegenüber dem VBM. Dieser Wert ist zugleich die Diskontinuität zwischen HOMO und dem Valenzbandmaximum ΔE_{VB} des Siliziums. In Kapitel 4 wurde angesprochen, dass eine exakte Bestimmung von ΔE_{VB} nur möglich ist, wenn die Emissionslinien von Substrat und Schicht parallel schieben, was insbesondere bei der Kontaktbildung, also den ersten Aufdampfschritten, nicht unbedingt der Fall ist. Um den Verlauf der Bindungsenergien des HOMO bei geringeren Bedeckungen als 11 \AA zu erhalten, wurde die jeweilige Lage des HOMO aus den Rumpfniveaumissionen des ZnPc bestimmt. Zunächst wurden die Bindungsenergien der Rumpfniveaus bezüglich des VBM bei der jeweiligen Bedeckung berechnet und dann der Abstand von HOMO zu den Rumpfniveaus bei einer Bedeckung von 11 \AA als Referenz $\Delta E_{k,HOMO}$ bei jeder Bedeckung herangezogen. Die Lage des HOMO aus den Rumpfniveaus unter Abzug dieser Werte ist in Abbildung 6.9 eingetragen.

Aus dieser Auftragung ist ersichtlich, dass ΔE_{VB} bei den geringsten Bedeckungen einen Wert von etwa $0,4\text{ eV}$ aufweist, sich bei $7,7\text{ \AA}$ auf $0,3\text{ eV}$ verringert, und bei 11 \AA wiederum $0,4\text{ eV}$ beträgt. Es bestehen ebenfalls Unterschiede der aus den verschiedenen Rumpfniveaus gewonnenen Bindungsenergien des HOMO. Der maximale Wert für diese Unterschiede beträgt etwa 100 meV . Im folgenden werden kurz qualitativ die Möglichkeiten erläutert, die die Abweichungen in der Valenzbanddiskontinuität erklären können. Zum einen finden bei geringen Bedeckungen (d.h. bis 1 ML) die bei der Kontaktbildung ablaufenden Ladungsumverteilungen statt. Ein Dipol an der Grenzfläche wirkt sich nicht auf Energieniveaus des Substrats aus, verschiebt aber die Energieniveaus der Schicht relativ zu denen des Substrates.

Unterschiedlich starke Verschiebungen in den Rumpfniveaus der verschiedenen Elemente können zustande kommen, wenn die Ladungsumverteilungen je nach Atomsorte variieren. Möglichkeiten hierfür bestehen durch unterschiedlich starke Anbindung der Atome in ZnPc zum Silizium oder durch Unterschiede in ihren Abständen. Die abweichenden Veränderungen der Bindungsenergien kommen dann durch eine inhomogene Veränderung der Elektronendichten zustande.

In diesem Zusammenhang spielt eine Rolle, wie das Molekül auf der Siliziumoberfläche aufwächst. Peisert et. al. [154] haben das Wachstum von CuPc auf verschiedenen Substraten mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht und finden, dass die Moleküle nur bei atomar flachen Substraten parallel zur Oberfläche aufwachsen und sich mit erhöhter Rauigkeit der Winkel zwischen Molekülebene und Substratoberfläche vergrößert. Zu dem gleichen Ergebnis kommen Nakamura et al. [155] bei der Untersu-

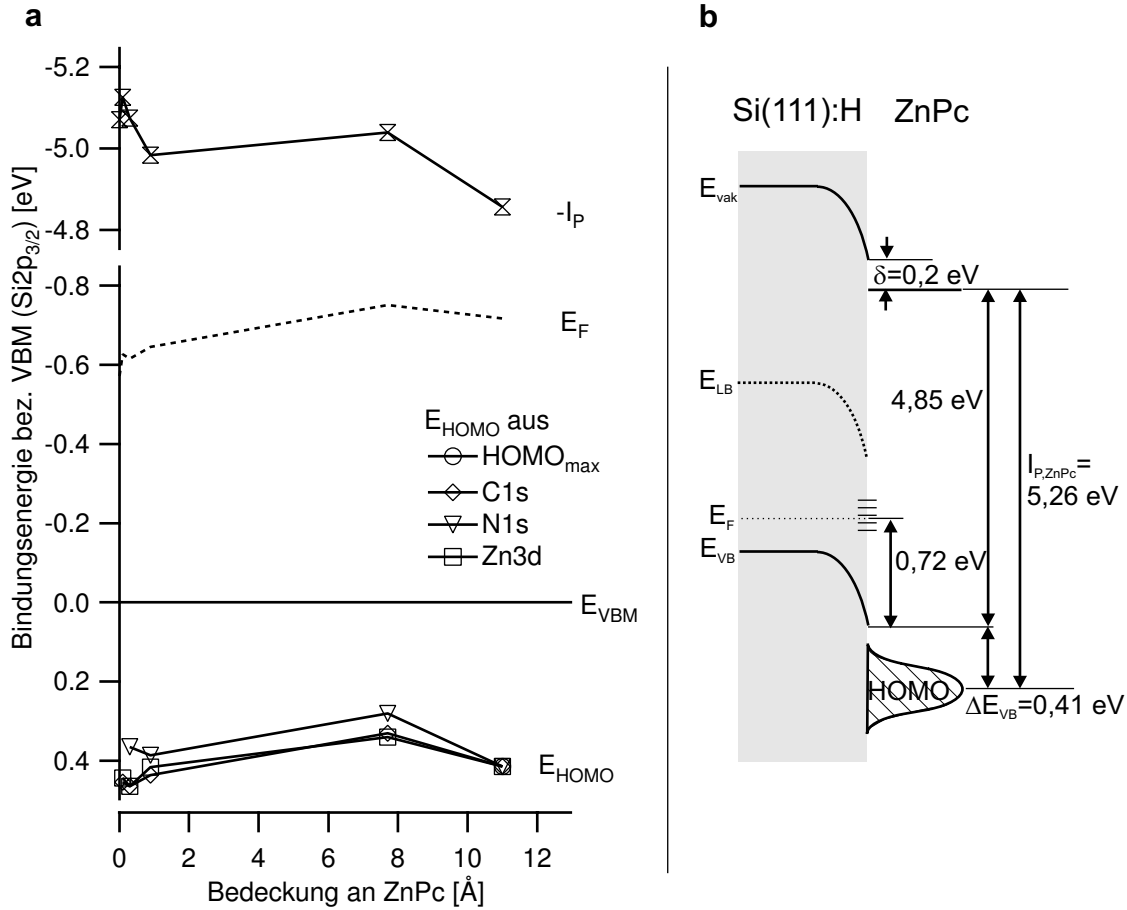


Abbildung 6.9: **a** Verlauf der Bindungsenergien von Vakuumniveau, Fermi-niveau, HOMO und der Rumpfniveaus von ZnPc und Silizium bezüglich des VBM von Silizium, in Abhängigkeit der Bedeckung mit ZnPc. **b** Diagramm zur Bandanpassung der Grenzfläche p-Si(111):H/ZnPc. Es sind die mit der PES detektierbaren Energieniveaus sowie das Leitungsband des Siliziums eingezeichnet.

chung von CuPc auf wasserstoffterminiertem Silizium unterschiedlicher Rauigkeiten. In einer weiteren Veröffentlichung von Peisert [93] wird die Bandanpassung von CuPc auf polykristallinem Gold mit einer einkristallinen Au(100)-Oberfläche im Hinblick auf diese unterschiedlichen Wachstumsmoden verglichen. Trotz unterschiedlicher Anordnung der Moleküle zur Oberfläche finden sich gleiche Verschiebungen der Bindungsenergien, und sogar die Schichtdicken, bei welchen die Grenzflächenbildung abgeschlossen ist, sind gleich. Die Verschiebungen in den Bindungsenergien werden auf *screening*-Effekte durch das metallische Substrat zurückgeführt. Dieser Effekt ist prinzipiell von der Dielektrizitätskonstante und dem Abstand des Materials abhängig, das das bei der PES ionisierte Molekül umgibt. Der Effekt ist auf Gold sehr stark (etwa 0,8 eV bei Peisert et al.), auf Silizium sind dagegen aufgrund der geringeren Dichte an freien Elektronen weniger starke Effekte zu erwarten.

In den Messungen von ZnPc auf n-Si(111) am Strahlrohr TGM7 ergab sich ein Wert für die Valenzbanddiskontinuität von ebenfalls etwa 0,4 eV. Die Bindungsenergie des HOMO von ZnPc in Bezug auf das Fermi-niveau betrug 1,1 bis 1,2 eV bei einer An-

regungsenergie von 21 eV (s. Abb. 6.23). Das Fermi-niveau des Substrates lag vor dem Aufdampfen von ZnPc 0,52 eV über der Valenzbandkante und verschob sich insgesamt um etwa 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien. Damit fällt die Änderung der Bandverbiegung im n-Silizium stärker aus wie im p-Si, geht aber in die gleiche Richtung.

6.2.2. F₄ZnPc auf Si(111):H

Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen die Photoelektronenspektren zur Aufdampfserie von F₄ZnPc auf einem wasserstoffterminierten n-Si(111)-Wafer bei verschiedenen nominellen Bedeckungen bis zu einer maximalen Bedeckung von 6,2 Å.

In Abbildung 6.10 sind die Rumpfniveaumissionen des F₄ZnPc dargestellt. Die Anregungsenergien betrugen 750 eV für F1s, 450 eV für N1s, 330 eV für C1s, und 130 eV für Zn3d. Man erkennt auch hier bei allen Rumpfniveauspektren die Zunahme der Intensitäten mit fortschreitender Bedeckung. Die charakteristische Aufspaltung der C1s-Emission vergrößert sich gegenüber unsubstituiertem ZnPc um eine Komponente durch die zusätzliche Emission der C-F-Bindung. Die Aufspaltung in die Komponenten ist schon bei geringen Bedeckungen vorhanden, wie aus dem 10-fach vergrößerten Spektrum ersichtlich. Dies zeigt, dass auch F₄ZnPc mit dem Substrat keine Grenzflächenreaktion eingeht.

In Abbildung 6.11 sind die Rumpfniveaumissionen des Si2p und des Valenzbandbereichs unter einer Anregungsenergie von 130 eV, die Sekundärelektronenkante und der Valenzbandbereich um das HOMO unter einer Anregungsenergie von 21,22 eV dargestellt. Aus den Si2p-Niveaus lässt sich im Gegensatz zu den Spektren des ZnPc keine eindeutige Aussage über das Ausbilden der ersten Monolage ableiten.

Die Spektren in Abbildung 6.11 enthalten die Informationen zur Erstellung der Bandanpassung von F₄ZnPc auf Si(111):H. Das Vorgehen zur Ermittlung der Bandanpassung wurde oben detailliert erklärt. Die Darstellung der Bindungsenergieverläufe der Fermienergie, der Sekundärelektronenkante und des HOMO aus den verschiedenen Rumpfniveaus ist für das F₄ZnPc/Si(111):H-Experiment in Abbildung 6.9a dargestellt. Das wasserstoffterminierte Silizium weist eine Bindungsenergie der Si2p_{3/2}-Volumenkomponente von 99,31 eV auf. Das Fermi-niveau liegt also 0,51 eV über dem VBM. Die Lage des Fermi-niveaus verschiebt sich im Verlauf des Experiments auf 0,57 eV bei einer Bedeckung von 6,2 Å. Dies bedeutet einen Elektronentransfer vom F₄ZnPc zum Silizium, der zu einer Abnahme der Bandverbiegung an der Oberfläche des Siliziums um etwa 60 meV führt. Die Richtung des Elektronentransfers ist also die gleiche wie bei der ZnPc/Si:H-Grenzfläche, allerdings mit einem kleineren Betrag. Die aus dem Grenzflächenexperiment erhaltene Bandanpassung von F₄ZnPc auf n-Si(111):H zeigt Abbildung 6.12 b. Das Banddiagramm berücksichtigt die Grenzflächen-ausbildung für eine Schichtdicke des ZnPc von 6,2 Å. Das Fermi-niveau im Volumen des Siliziumsubstrates nach Berechnung aus der Dotierung beträgt 0,94 eV [116], und die gesamte Bandverbiegung beträgt 0,37 eV.

Die Verschiebung des Vakuumniveaus in Abhängigkeit der Bedeckung verläuft von einem Startwert von -4,56 eV zu -5,04 eV bei der höchsten Bedeckung. Damit lässt sich der Grenzflächendipol zu -0,48 eV bestimmen. Er würde damit allerdings auf eine entgegengesetzte Ladungsverteilung als durch den Elektronentransfer erwartet hinweisen. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Ionisationspotentiale der Substrate in den Expe-

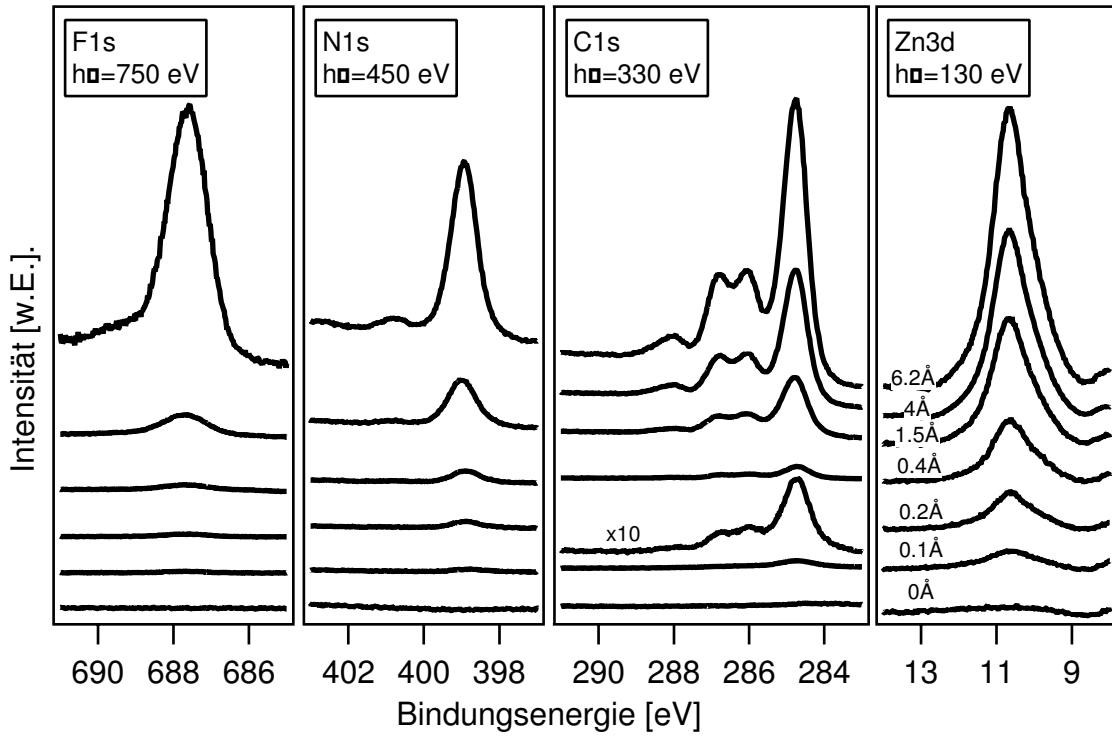


Abbildung 6.10: Photoelektronenspektren der Rumpfniveaumissionen von F1s, N1s, C1s und Zn3d aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit F_4 ZnPc.

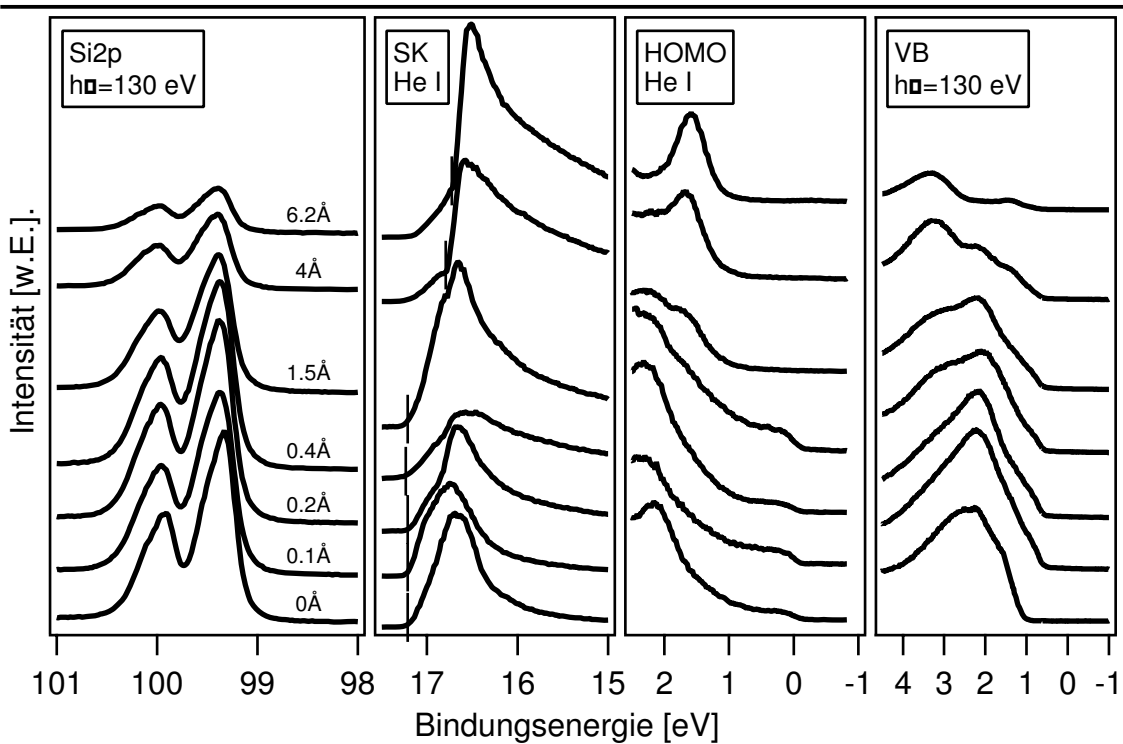


Abbildung 6.11: Photoelektronenspektren der Si2p-Rumpfemissionen unter 130 eV Anregungsenergie, der Sekundärelektronenkante und des HOMO unter 21,22 eV Anregungsenergie, aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit F_4 ZnPc.

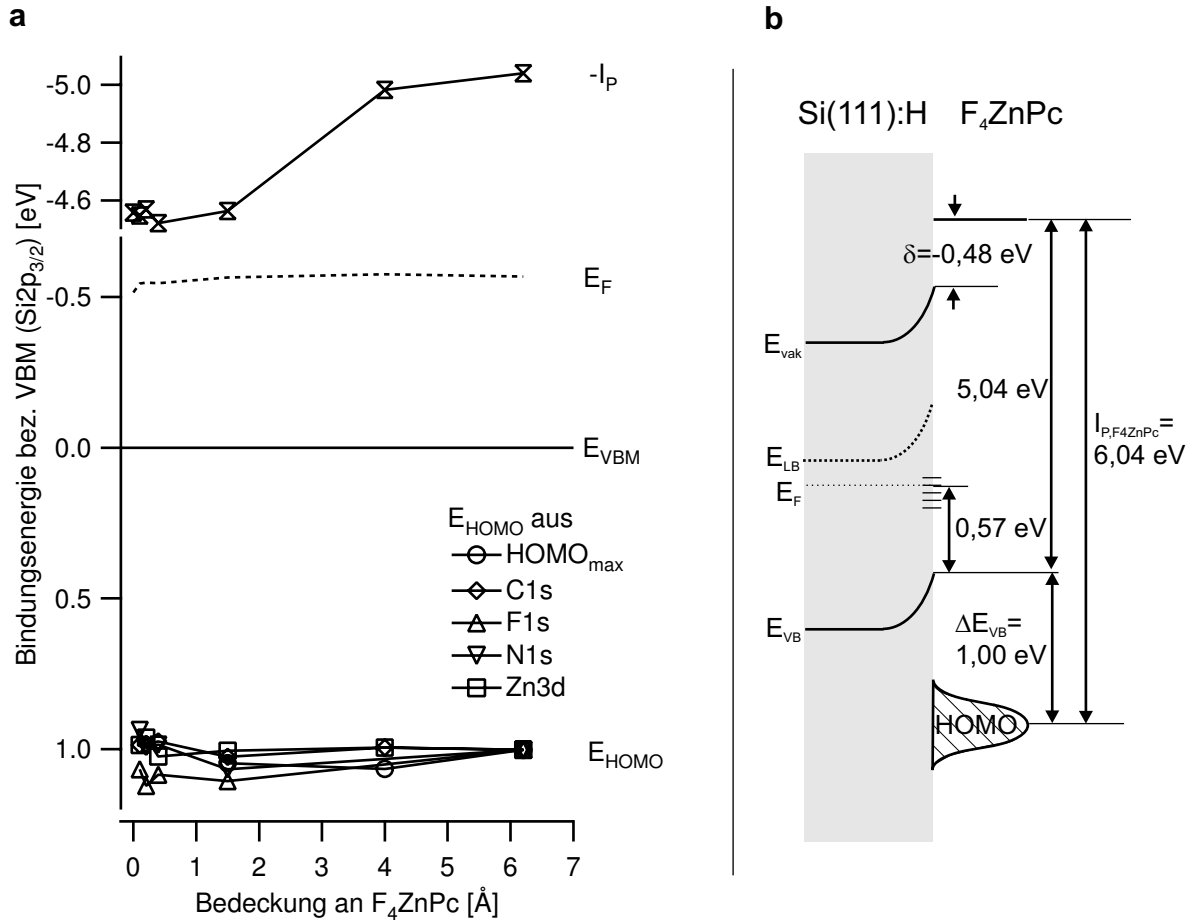


Abbildung 6.12: **a** Verlauf der Bindungsenergien von Vakuumniveau, Fermi-niveau, HOMO und der Rumpfniveaus von F₄ZnPc und Silizium bezüglich des VBM von Silizium, in Abhängigkeit der Bedeckung mit F₄ZnPc. **b** Diagramm zur Bandanpassung der Grenzfläche n-Si(111):H/F₄ZnPc. Es sind die mit der PES detektierbaren Energieniveaus sowie das Leitungsband des Siliziums eingezeichnet.

rimenten von ZnPc und F₄ZnPc sehr stark unterscheiden (0,5 eV). Ein Grund könnte in einer unterschiedlichen Qualität der Wasserstoffterminierung liegen, durch die man aber lediglich einen Unterschied in den Austrittsarbeiten erwarten würde. In den HeI-Spektren von F₄ZnPc fällt auf, dass bei geringen Bedeckungen eine Fermikante zu erkennen ist. Der Anregungsstrahl der Heliumgasentladungslampe und die Apertur des Analysators erfasst auch das Probenhalterblech, so dass von diesem zusätzliche Emissionen zustande kommen. Es ist denkbar, dass dies auch auf die Sekundärkante einen Einfluss hat. Die Messungen der Sekundärkante im ZnPc-Experiment erfolgte hingegen mittels SXPS mit einer geringeren lateralen Ausdehnung des Anregungsstrahls. Der dort experimentell ermittelte Wert von 5,05 eV stimmt gut mit dem Literaturwert von etwa 5,1 eV überein [129]. Die Bestimmung des Grenzflächendipols in den Experimenten zu F₄ZnPc und F₈ZnPc (dort liegt das IP des Substrates bei 4,7 eV) ist deshalb kritisch zu betrachten.

Die Bindungsenergie des HOMO beträgt bei einer Bedeckung von 6,2 Å bezogen auf das Fermi-niveau 1,57 eV. Daraus erhält man eine Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} von

1,00 eV. Innerhalb einer Grenze von ± 50 meV weisen auch die aus den Rumpfniveaumissionen berechneten Werte für das HOMO bei geringeren Bedeckungen diesen Wert auf. Verglichen mit der Veränderung des Vakuumniveaus sind diese Abweichungen sehr gering, und die Lage des HOMO kann als konstant angesehen werden. Das Ionisationspotential des Farbstoffs berechnet sich zu 6,04 eV.

6.2.3. $F_8\text{ZnPc}$ auf Si(111):H

Die Abbildungen 6.13 und 6.14 zeigen die Photoelektronenspektren zur Aufdampfserie von $F_8\text{ZnPc}$ auf einem wasserstoffterminierten n-Si(111)-Wafer bei verschiedenen nominellen Bedeckungen bis zu einer maximalen Bedeckung von 12 \AA^1 .

In Abbildung 6.13 sind die Rumpfniveaumissionen des $F_8\text{ZnPc}$ dargestellt. Die Anregungsenergien betrugen 750 eV für F1s, 450 eV für N1s, 330 eV für C1s, und 130 eV für Zn3d. Interessant ist wieder die Struktur der C1s-Emissionslinie, die eine Zunahme der C-F-Komponente gegenüber $F_4\text{ZnPc}$ zeigt. Ein Spektrum bei sehr geringer Bedeckung ist fünffach vergrößert dargestellt, um festzustellen, ob Grenzflächenreaktionen ablaufen. Auch bei dieser geringen Bedeckung sind drei Komponenten zu erkennen, allerdings ist das Verhältnis der Intensität der C-F-Komponente zur Intensität der C-N- und C-C-Komponente im Vergleich zu den Spektren der letzten Aufdampfschritte verringert. Die Ursache ist möglicherweise in einem geometrischen Effekt zu suchen. Die Intensitätsverhältnisse lassen darauf schließen, dass die Moleküle beim initiellen Wachstum relativ flach auf dem Substrat aufliegen, um sich bei höheren Bedeckungen weiter aufzurichten. Dadurch werden die am Molekül weiter außen liegenden Fluoratome bei höheren Bedeckungen stärker gewichtet. Dies ist auch bei $F_4\text{ZnPc}$ in einem geringeren Maße der Fall. Einen Beleg für diese Überlegung gibt ein Vergleich mit Spektren höherer Anregungsenergie, bei denen die Austrittstiefe größer ist und somit eine bessere Mittelung über die verschiedenen Atome des Moleküls vorliegt. Die Spektren von Peisert et al. an $F_4\text{CuPc}$ [149] zeigen, dass bei einer Anregungsenergie von 1486 eV die Intensität der C-F-Komponente schwächer erscheint als die Intensität der C-N-Komponente und den Spektren des $F_4\text{ZnPc}$ aus Abbildung 6.10 bei einer Bedeckung von $0,2 \text{ \AA}$ entsprechen.

Abbildung 6.14 zeigt die Rumpfniveaumissionen des Si2p und den Valenzbandbereich unter einer Anregungsenergie von 130 eV, sowie die Sekundärelektronenkanten und den Valenzbandbereich um den HOMO unter einer Anregungsenergie von 21,22 eV. Die Bindungsenergie der Si2p_{3/2}-Volumenkomponente des wasserstoffterminierten Siliziumsubstrats beträgt 99,29 eV. Dieser Wert entspricht einem Abstand des Fermi-niveaus vom VBM von 0,49 eV. In Abbildung 6.15 a ist der Verlauf des Fermi-niveaus in Bezug auf das VBM des Siliziums in Abhängigkeit der Bedeckung mit $F_8\text{ZnPc}$ dargestellt. Die Position des Fermi-niveaus erhöht sich auf 0,62 eV bei einer Bedeckung von $3,2 \text{ \AA}$, um im nächsten Aufdampfschritt wieder auf 0,49 eV abzufallen. Die Verringerung dieses Wertes im letzten Aufdampfschritt und auch das hohe Ionisationspotential von $F_8\text{ZnPc}$ (Abbildung 1.15) lassen einen Ladungstransfer vom Silizium zum Farbstoff erwarten. Eine Erklärung für die anfängliche Zunahme von $E_F - E_{VBM}$ wäre, dass durch die Wech-

¹Da die Intensität der Si2p-Linien des ersten und zweiten Spektrums geringer als die Intensität des dritten Spektrums war, stellen die Bedeckungen von 0,3 und $0,7 \text{ \AA}$ Schätzwerte dar (s. Abbildung 6.14).

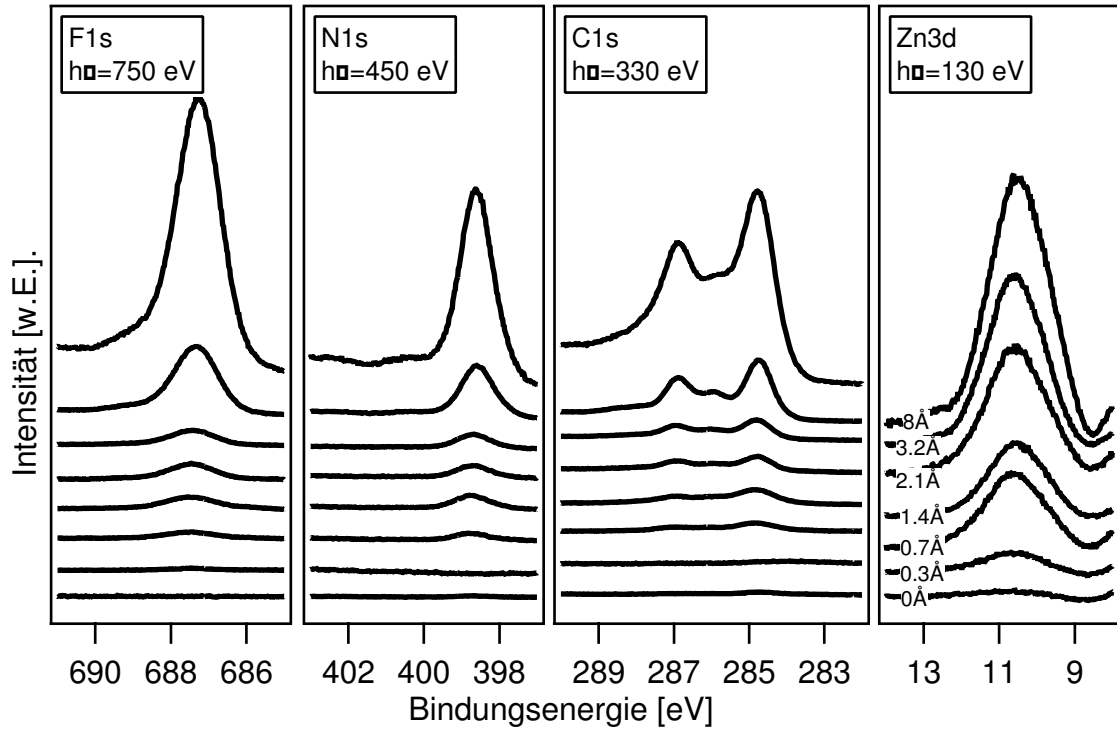


Abbildung 6.13: Photoelektronenspektren der Rumpfniveaumissionen von F1s, N1s, C1s und Zn3d aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit F₈ZnPc.

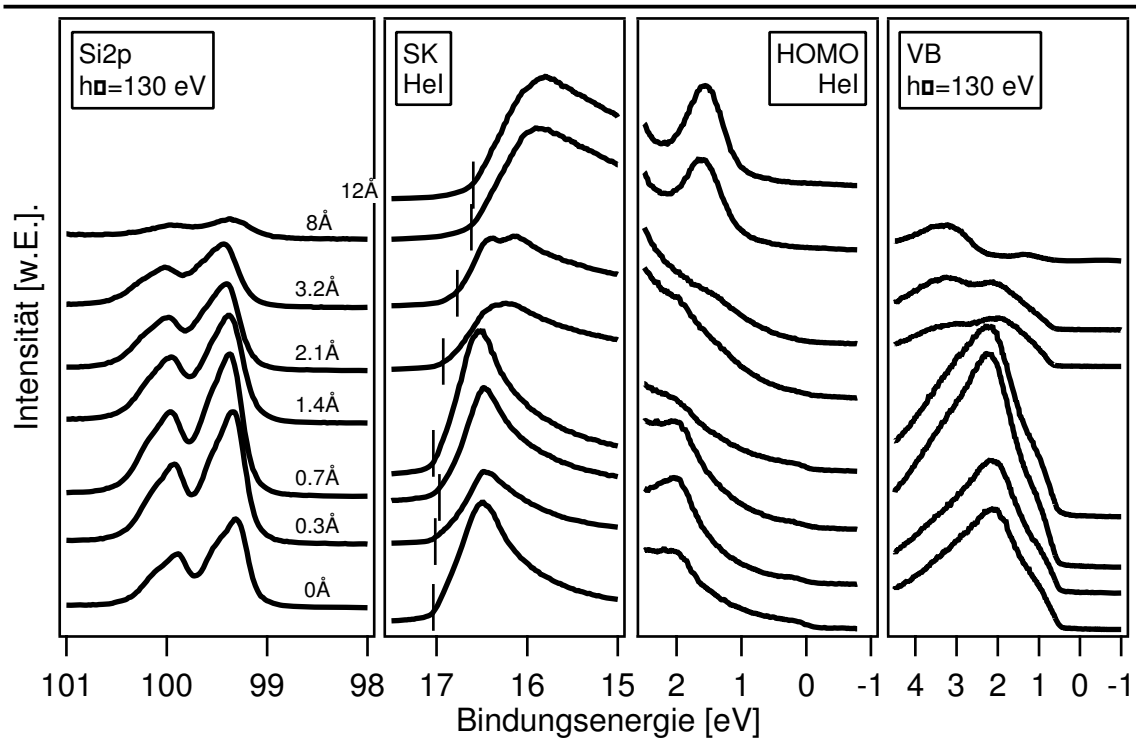


Abbildung 6.14: Photoelektronenspektren der Si2p-Rumpfemissionen unter 130 eV Anregungsenergie, der Sekundärelektronenkante und des HOMO unter 21,22 eV Anregungsenergie, aus der schrittweisen Bedeckung von Si(111):H mit F₈ZnPc.

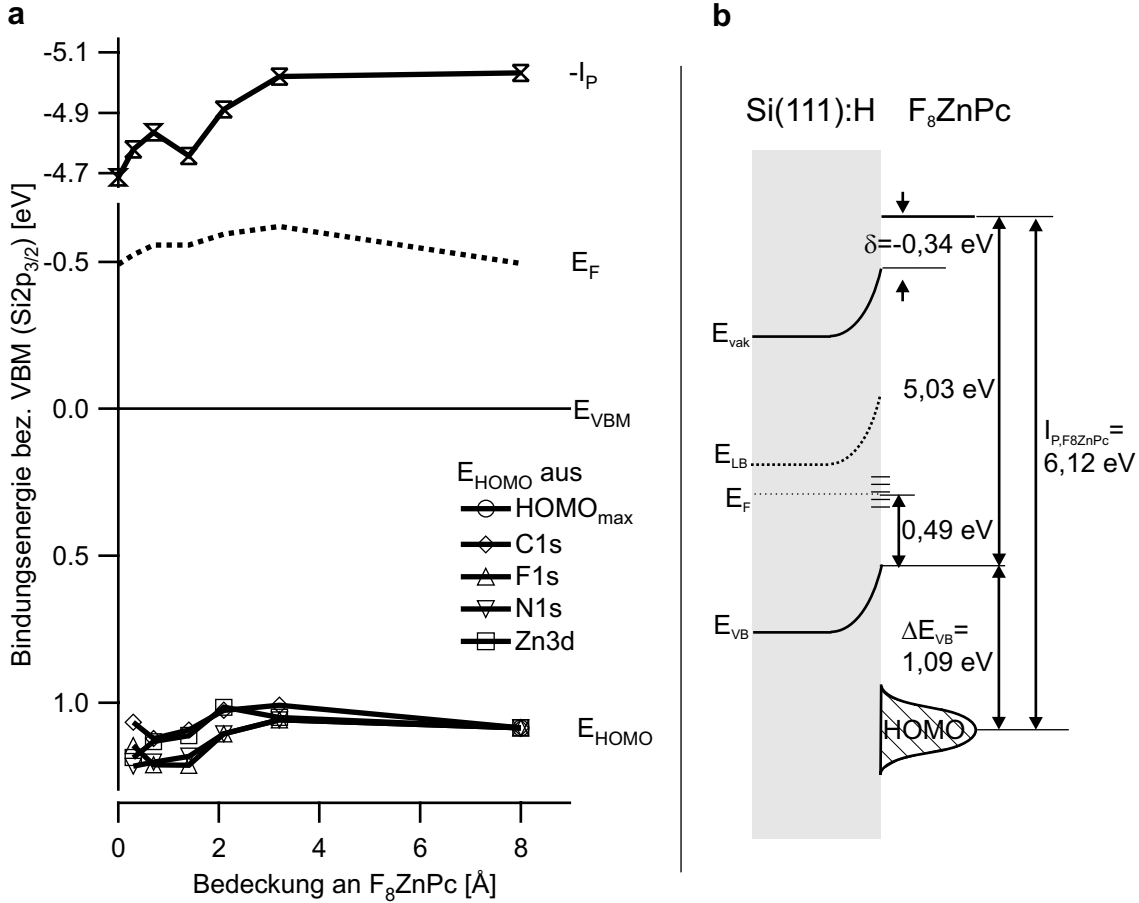


Abbildung 6.15: **a** Verlauf der Bindungsenergien von Vakuumniveau, Fermienergie, HOMO und der Rumpfniveaus von $F_8\text{ZnPc}$ und Silizium bezüglich des VBM von Silizium, in Abhängigkeit der Bedeckung mit $F_8\text{ZnPc}$. **b** Diagramm zur Bandanpassung der Grenzfläche $n\text{-Si}(111):\text{H}/F_8\text{ZnPc}$. Es sind die mit der PES detektierbaren Energieniveaus sowie das Leitungsband des Siliziums eingezeichnet.

selwirkung der Moleküle mit den Siliziumatomen an der Oberfläche die Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandsdichte abnimmt und dadurch das *Fermi-level-Pinning* teilweise aufgehoben wird. Die Bandanpassung von $F_8\text{ZnPc}$ auf $n\text{-Si}(111):\text{H}$ zeigt Abbildung 6.15 **b**. Für die Erstellung des Banddiagramms wurde die Grenzflächenbildung für eine Schichtdicke des ZnPc von 8 Å herangezogen. Das Fermienergie im Volumen des Siliziumsubstrates nach Berechnung aus der Dotierung beträgt 0.94 eV . Man erhält eine Bandverbiegung von insgesamt 0.45 eV .

Das auf das VBM bezogene Vakuumniveau verläuft von $-4.69 \text{ eV}^{(2)}$ für das wasserstoffterminierte Silizium bis zu einem Wert von -5.03 eV bei einer Bedeckung an $F_8\text{ZnPc}$ von 8 Å . Man erhält hieraus einen Grenzflächendipol von -0.34 eV . Dieser Wert ist entgegen den Erwartungen aus den Ionisationspotentialen (Abbildung 1.15) kleiner als bei $F_4\text{ZnPc}$. Die Erklärung könnte hier die Änderung des Siliziumoberflächendipols sein, was sich aus den hier vorgenommenen Experimenten nicht ermitteln lässt. Dieser Effekt ist von Peisert et al. am Beispiel von CuPc , $F_4\text{CuPc}$ und $F_{16}\text{CuPc}$ auf Gold beschrie-

²Diskussion zu diesem Messwert siehe $F_4\text{ZnPc}$

ben [131]. Einen verringerten Grenzflächendipol erhält man durch eine Verringerung der Austrittsarbeit des Substrates, also zum Beispiel durch die Verringerung der Bandverbiegung. Aus der Veränderung des Fermi-niveaus bis zu einer Bedeckung von $3,2 \text{ \AA}$ lässt sich abschätzen, dass der Einfluss mindestens $0,15 \text{ eV}$ beträgt. Voraussetzung für diese Interpretation ist, dass erstens die Oberflächen- bzw. Grenzflächenzustandsdichte durch Aufbringen des Farbstoffs reduziert wird, und zweitens die Oberflächenzustandsdichte von vornherein so gering war, dass die Bandverbiegung in diesem Maße reduziert werden kann. Ein Beispiel für die Reduzierung der Bandverbiegung durch Verringerung der Grenzflächenzustände ist bei Evans et al. [156] in einem Experiment von PTCDA adsorbiert auf schwefelterminiertem GaAs zu finden.

Die Bindungsenergie des HOMO bezogen auf das Fermi-niveau bei einer Bedeckung von 8 \AA beträgt $1,58 \text{ eV}$. Die daraus ermittelte Valenzbanddiskontinuität ist $\Delta E_{VB} = 1,09 \text{ eV}$. Betrachtet man die aus den Rumpfniveaumissionen berechneten Werte in Abhängigkeit der Bedeckung, so fällt eine größere Bindungsenergie bei einer Bedeckung unterhalb von 2 \AA um etwa 100 bis 200 meV auf. Diese Beobachtung und der konstante Verlauf von E_{vak} und der Rumpfniveaus oberhalb von 3 \AA lassen darauf schließen, dass der Grenzflächendipol in diesem Bereich voll ausgebildet ist. Das Ionisationspotential von $F_8\text{ZnPc}$ summiert sich auf $6,12 \text{ eV}$ und liegt damit nur wenig über dem für $F_4\text{ZnPc}$ gefundenen Wert.

6.2.4. $F_{16}\text{ZnPc}$ auf $\text{Si}(111):\text{H}$

Die Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigen die Photoelektronenspektren zur Aufdampfschicht von $F_{16}\text{ZnPc}$ auf einem wasserstoffterminierten p-Si(111)-Wafer bei verschiedenen nominellen Bedeckungen bis zu einer maximalen Bedeckung von $8,2 \text{ \AA}$.

In Abbildung 6.16 sind die Rumpfniveaumissionen des $F_{16}\text{ZnPc}$ dargestellt. Die Anregungsenergien betrugen 130 eV für F2s und Zn3d, 450 eV für N1s, 350 eV für C1s. Die Emissionslinie des Zn3d wird bei $F_{16}\text{ZnPc}$ von weiteren Valenzbandemissionen überlagert, die eine Zuordnung nicht möglich machen. Für die Bedeckungen bis $0,8 \text{ \AA}$ wurden Differenzspektren gebildet, da das Substrat eine geringe Emission von Verunreinigungen zeigte. Die F2s-Emissionslinien wurden alle durch Differenzbildung erhalten. In den Spektren der C1s-Linie wird nun als intensivste Komponente die C-F-Bindung gefunden. Die Emissionen der C-N-Bindung werden dadurch nicht mehr aufgelöst.

Abbildung 6.17 zeigt die Rumpfniveaumissionen des Si2p und die Sekundärelektronenkanten unter einer Anregungsenergie von 130 eV , sowie den Valenzbandbereich um das HOMO unter einer Anregungsenergie von $21,22 \text{ eV}$. Die Bindungsenergie der Si2p_{3/2}-Volumenkomponente des wasserstoffterminierten Siliziumsubstrats ist $99,38 \text{ eV}$. Dieser Wert entspricht einem Abstand des Fermi-niveaus vom VBM von $0,58 \text{ eV}$. In Abbildung 6.18 a ist der Verlauf des Fermi-niveaus in Bezug auf das VBM des Siliziums in Abhängigkeit der Bedeckung mit $F_{16}\text{ZnPc}$ dargestellt. Die Position des Fermi-niveaus verringert sich auf $0,48 \text{ eV}$ bei einer Bedeckung von $8,2 \text{ \AA}$. Dies lässt auf einen Ladungstransfer vom Silizium zum Farbstoff schließen.

Das auf das VBM bezogene Vakuumniveau verläuft von $-5,11 \text{ eV}$ für das wasserstoffterminierte Silizium bis zu einem Wert von $-6,01 \text{ eV}$ bei einer Bedeckung an $F_{16}\text{ZnPc}$ von $8,2 \text{ \AA}$. Daraus erhält man einen Grenzflächendipol von $-0,90 \text{ eV}$. Dies stellt mit Abstand den größten Wert in der Reihe der fluorsubstituierten Phthalocyanine dar.

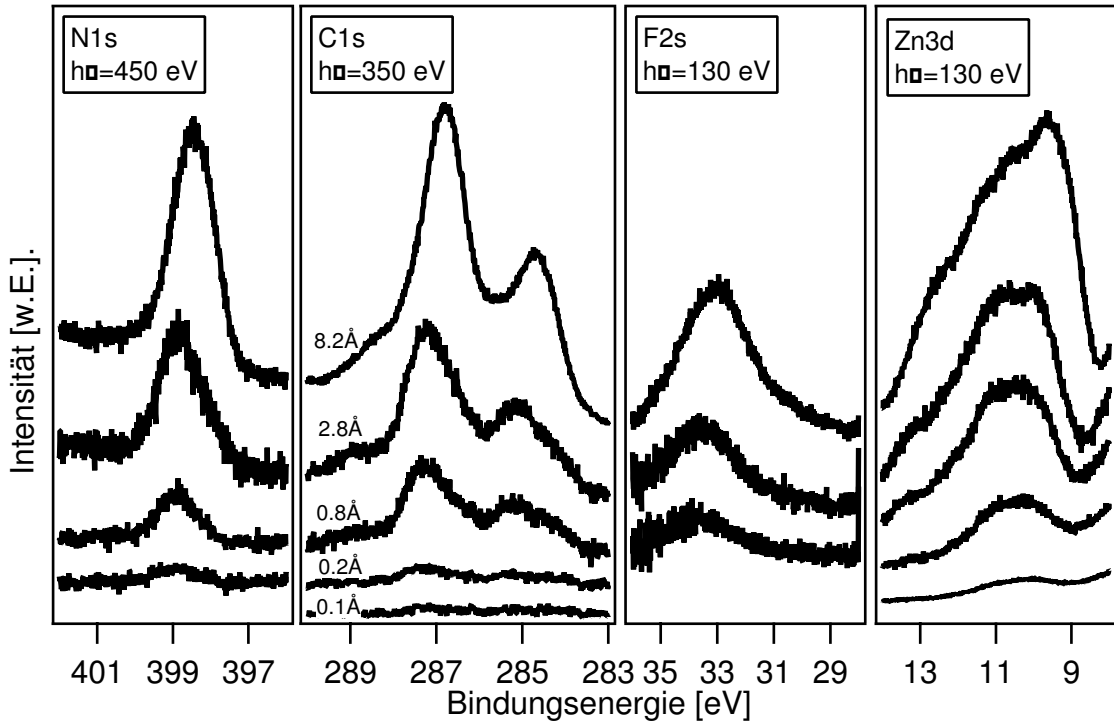


Abbildung 6.16: Photoelektronenspektren der Rumpfniveaumissionen von N1s, C1s, F2s und Zn3d aus der schrittweisen Bedeckung von $\text{Si}(111):\text{H}$ mit $F_{16}\text{ZnPc}$. Die Spektren von N1s und C1s bis 0,8 Å sowie alle F2s-Spektren stellen Differenzspektren dar. Das Rauschen erklärt sich aus der Messung im *single bunch*-Betrieb.

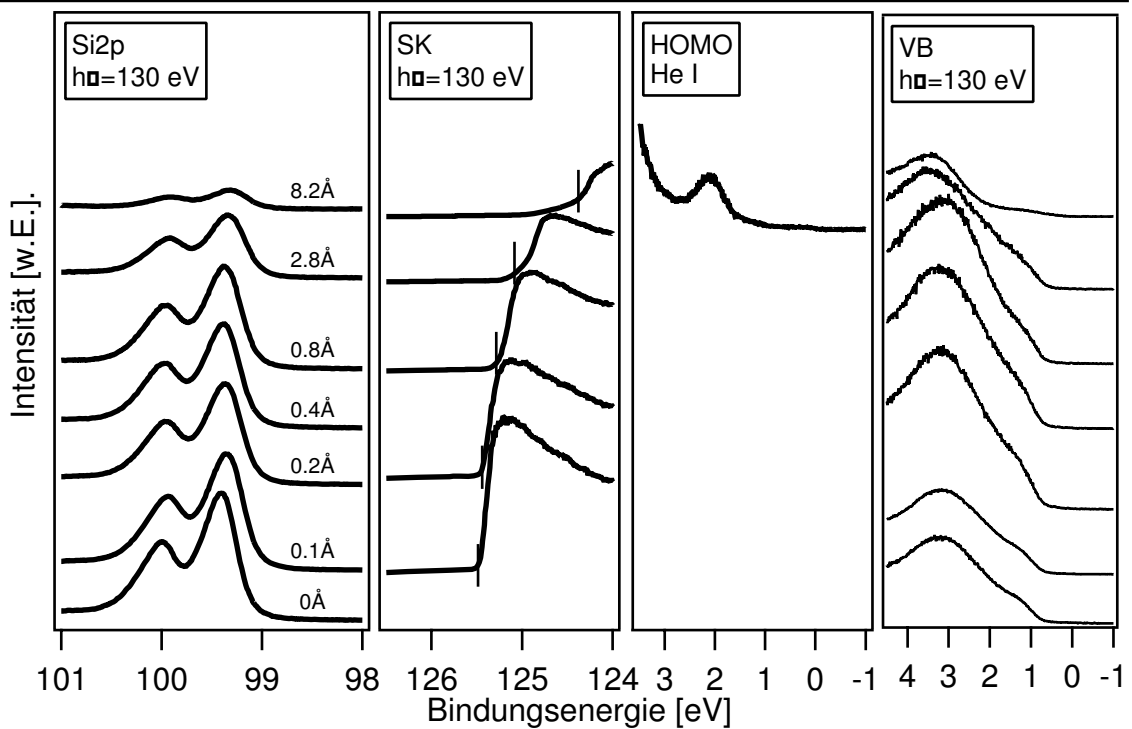


Abbildung 6.17: Photoelektronenspektren der Si2p-Rumpfemissionen, der Sekundärelektronenkante und des Valenzbandbereichs unter 130 eV Anregungsenergie, und des HOMO unter 21,22 eV Anregungsenergie, aus der schrittweisen Bedeckung von $\text{Si}(111):\text{H}$ mit $F_{16}\text{ZnPc}$.

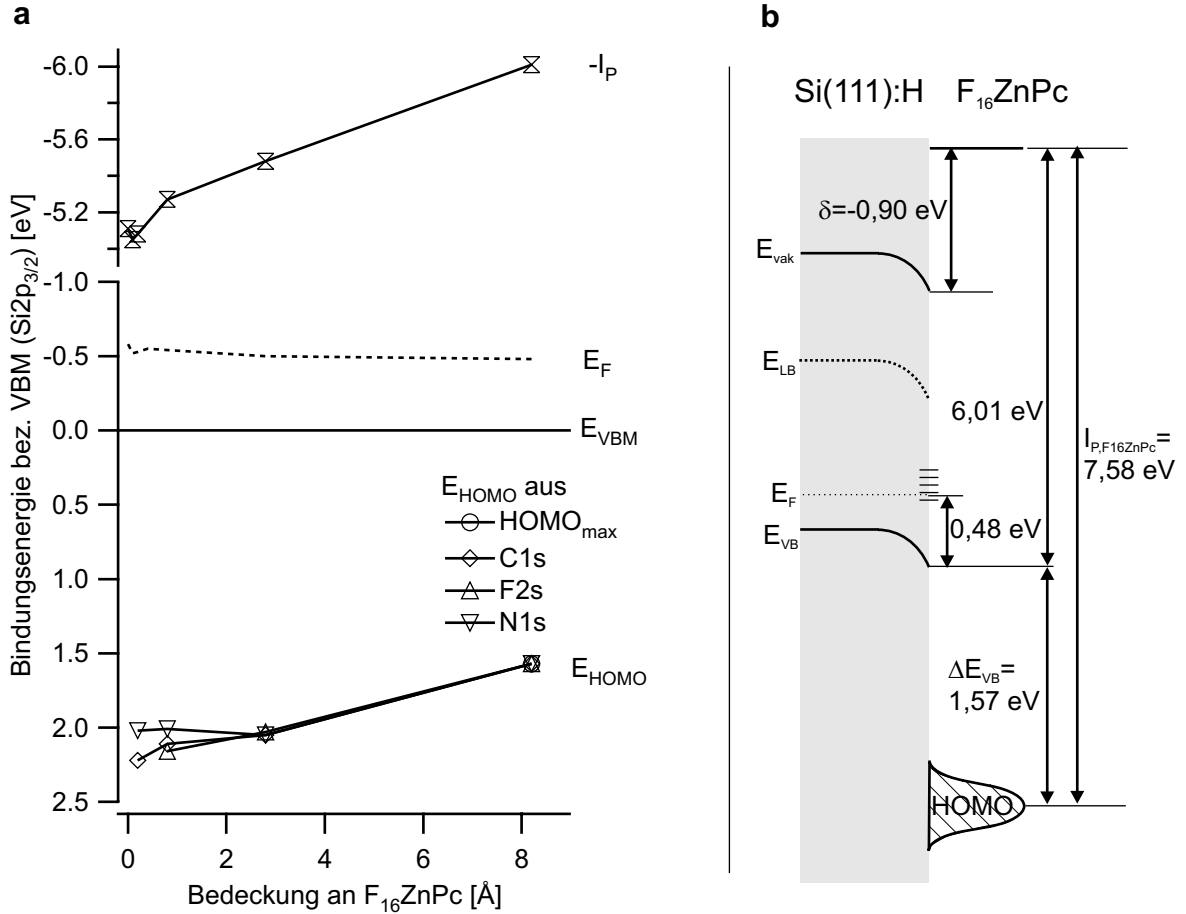


Abbildung 6.18: **a** Verlauf der Bindungsenergien von Vakuumniveau, Fermi-niveau, HOMO und der Rumpfniveaus von $F_{16}ZnPc$ und Silizium bezüglich des VBM von Silizium, in Abhängigkeit der Bedeckung mit $F_{16}ZnPc$. **b** Diagramm zur Bandanpassung der Grenzfläche $n-Si(111):H/F_{16}ZnPc$. Es sind die mit der PES detektierbaren Energieniveaus sowie das Leitungsband des Siliziums eingezeichnet.

Insbesondere im letzten Aufdampfschritt verschiebt das Vakuumniveau nochmals um $0,5$ eV. Die Bandanpassung von $F_{16}ZnPc$ auf $p-Si(111):H$ zeigt Abbildung 6.18 **b**. Die Bindungsenergie des HOMO bezüglich des VBM beträgt im letzten Aufdampfschritt $1,57$ eV. Im Experiment am TGM7 auf $n-Si(111)$ wurde die Lage des HOMO bezüglich des VBM von Silizium zu $1,5$ eV bestimmt und bestätigt den auf $p-Si(111)$ gefundenen Wert.

Am Verlauf des HOMO in Abhängigkeit der Schichtdicke ist auffällig, dass die Lage sich im letzten Aufdampfschritt um $0,5$ eV verschiebt. Diese Verschiebung steht im Gegensatz zu den anderen Grenzflächenexperimenten, in denen Abweichungen des HOMO von maximal $0,1$ eV gemessen wurden. Die Verschiebung wird aber in den Experimenten auf $n-Si(111)$ am TGM7 bestätigt. In Abbildung 6.23 ist bei einer Anregungsenergie von 40 eV zu erkennen, dass sich die Bindungsenergie des HOMO von $1,75$ eV bei einer Aufdampfzeit von 1 Minute (ca. $0,8$ Å) zu einer Bindungsenergie von $1,3$ eV bei einer Aufdampfzeit von 30 Minuten (ca. 15 Å) verändert. Gorgoi et al. [157] messen die Verschiebung des LUMO von $F_{16}CuPc$ auf $Si(111):H$ und finden ebenfalls eine starke

Schichtdickenabhängigkeit. Insgesamt verändert sich die Bindungsenergie des LUMO um etwa 1,5 eV. Die Verschiebung ist aber insgesamt 3 mal so hoch wie bei CuPc und hat eine entgegengesetzte Richtung. Ein Grund für die Verschiebungen könnte eine Änderung im Wachstumsmodus der Moleküle sein. Auf diesen Punkt wird noch einmal im nächsten Teilkapitel eingegangen.

Für die Erstellung des Banddiagramms wurde die Grenzflächenausbildung für eine Schichtdicke des $F_{16}ZnPc$ bis 8,2 Å berücksichtigt. Das Fermi-niveau im Volumen des Siliziumsubstrates nach Berechnung aus der Dotierung beträgt 0,23 eV [116]. Das Ionisationspotential von $F_{16}ZnPc$ summiert sich auf 7,58 eV.

6.3. Vergleich der Grenzflächenexperimente

6.3.1. Beurteilung der Bandanpassungen

Die Bandanpassungen der verschiedenen Moleküle auf wasserstoffterminiertem Silizium aus den Grenzflächenexperimenten sollen nun diskutiert werden. Hierzu werden in einem ersten Schritt die Valenzbanddiskontinuitäten betrachtet. Die Lage des HOMO zur Valenzbandkante des Siliziums stellt hierbei das entscheidende experimentelle Ergebnis aus den Grenzflächenexperimenten dar. Eine Ermittlung der vollständigen Bandanpassungen mit Leitungsband des Siliziums und LUMO erfolgt im nächsten Kapitel.

Der Wert für die Valenzbanddiskontinuität sollte sich dann nicht mehr mit höheren Bedeckungen an Farbstoff ändern, wenn die Grenzflächenausbildung abgeschlossen ist. Da in den Experimenten aber in einem Bereich von wenigen Monolagen gearbeitet wurde, kann man nicht annehmen, dass die Volumeneigenschaften der Farbstoffe erreicht wurden. Einen Einfluss auf den Verlauf der Valenzbanddiskontinuitäten können neben einem Ladungstransfer, der zu einem Dipol führt, auch noch *screening*-Effekte und eine Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche in Form von chemischen Reaktionen haben. *screening*-Effekte wurden, wie schon erwähnt, nicht beobachtet und sind auf Silizium auch nicht zu erwarten. Chemische Reaktionen der Moleküle wurden ebenfalls nicht beobachtet. Eine Dipolausbildung hingegen wurde bei allen Farbstoffen beobachtet. Die Dipolausbildung sollte nach der Bedeckung mit einer (geschlossenen) Monolage abgeschlossen sein. Nimmt man an, dass die Moleküle flach auf dem Substrat aufwachsen, ist die Monolage bei einer Bedeckung von 3 bis 4 Å abgeschlossen. Es kann allerdings nicht unbedingt von einem Lagenwachstum ausgegangen werden. Darüber hinaus kann man auch nicht davon ausgehen, dass die verschiedenen Farbstoffe den gleichen Wachstumsmodus zeigen. Zum Wachstumsmodus wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen durchgeführt, so dass an dieser Stelle nur einige generelle Überlegungen angestellt werden sollen. Der Wachstumsmodus ergibt sich aus den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und den Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Substrat. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen lässt sich aus deren Verdampfbarkeit abschätzen. Zum Beispiel weist $F_{16}CuPc$ eine geringere Verdampfbarkeit auf als CuPc [158], und es kann auch eine geringere Verdampfbarkeit von $F_{16}ZnPc$ gegenüber ZnPc angenommen werden. Dies würde darauf schließen lassen, dass die $F_{16}ZnPc$ -Moleküle mit der Molekülebene senkrecht zur Oberfläche wachsen und Inseln bilden. Andererseits zeigt der große Ladungstransfer des $F_{16}ZnPc$ zum Silizium an, dass die Tendenz zum flachen Wachstum zumindest der ersten Monolage größer ist. Der ab-

Tabelle 6.2: Gegenüberstellung von Valenzbanddiskontinuitäten, Ionisationspotentialen und Grenzflächendipolen von ZnPc und fluorsubstituierten Zinkphthalocyaninen auf Si(111):H bei einer Bedeckung von ca. 6 bis 11 Å.

	$E_{VBM}^{(a)}$	$E_{HOMO}^{(a)}$	ΔE_{VB}	$I_P(\text{Org})$	$I_P(\text{theor.})$	δ
ZnPc	0,72	1,13	0,41	5,26	5,7	+0,2
F ₄ ZnPc	0,57	1,57	1,0	6,04	6,1	-0,48
F ₈ ZnPc	0,49	1,58	1,09	6,12	6,4	-0,34
F ₁₆ ZnPc	0,48	2,05	1,57	7,58	6,8	-0,96

^a bezogen auf E_F

weichende Verlauf der Zustände des F₁₆ZnPc gegenüber den anderen Molekülen lässt darauf schließen, dass sich auf wasserstoffterminiertem Si(111) die Wachstumsmodi der Farbstoffe unterscheiden. Unabhängig von der Molekülart ist auch die Rauigkeit des Substrats von Bedeutung. Nakamura et al. [155] stellen dies an CuPc-Schichten auf verschiedenen präparierten Si(111)-Substraten fest. Nur bei den atomar glatten Substraten kommt es zu einem flachen Aufwachsen der Moleküle. Zum gleichen Ergebnis kommen Peisert et al. [154] durch Röntgenabsorptionsspektroskopie an CuPc auf Au(110), GeS(001) (glatte Substrate), ITO und anderen Substraten (raue Substrate).

Der Vergleich der Grenzflächenexperimente bzw. der Valenzbanddiskontinuitäten wird bei einer jeweiligen Schichtdicke von 11 Å, 6,2 Å, 8 Å und 8,2 Å für ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc vorgenommen. Tabelle 6.2 fasst die Werte zur jeweiligen Lage des Valenzbandmaximums des Siliziums, das Maximum der HOMO-Zustände und deren Abstand zum VBM für die verschiedenen Experimente zusammen. Weiterhin sind die Ionisationspotentiale der Farbstoffe aus den Messungen und aus theoretischen Berechnungen nach Abbildung 1.15, sowie die Grenzflächendipole aufgeführt.

Die Diskontinuität zwischen HOMO und VBM steigt für die untersuchten Schichtdicken mit der Fluorierung an, allerdings unterscheiden sich F₄ZnPc und F₈ZnPc nur wenig. Die Spanne zwischen ZnPc und F₁₆ZnPc beträgt 1,16 eV und entspricht damit etwa der Verschiebung der Ionisationspotentiale aus Berechnungen nach Abbildung 1.15 von 5,7 auf 6,8 eV.

Zur Verdeutlichung der gemessenen und theoretischen Diskontinuitäten sind in Abbildung 6.19 die experimentellen Werte für ΔE_{VB} zusammen mit den theoretischen Berechnungen zu den Ionisationspotentialen von unsubstituiertem und substituiertem ZnPc aus Abbildung 2.2 zum Valenzbandmaximum des Siliziums dargestellt (vgl. Kapitel 1). Die Werte für ΔE_{VB} wurden auf 0,05 eV gerundet. Es sei noch einmal erwähnt, dass die Berechnungen für freie Moleküle vorgenommen wurden.

Im Fall von ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc ist eine Stabilisierung des HOMO um 200 meV bis 150 meV durch den Übergang von freien Molekülen zum Festkörper festzustellen. Schlettwein et al. [83] finden für das Ionisationspotential einer ZnPc-Schicht auf Gold eine Stabilisierung um 300 meV gegenüber dem berechneten Wert (s. Abbildung 2.2). F₄ZnPc hingegen zeigt keine Stabilisierung des HOMO. Zu ZnPc und F₁₆ZnPc finden sich einige weitere Literaturdaten zu den Ionisationspotentialen aus verschiedenen Messmethoden [159]. UPS-Messungen an Molekülen in der Gasphase ergeben eine Differenz im Ionisationspotential der beiden Farbstoffe von 0,9 eV, Messungen von

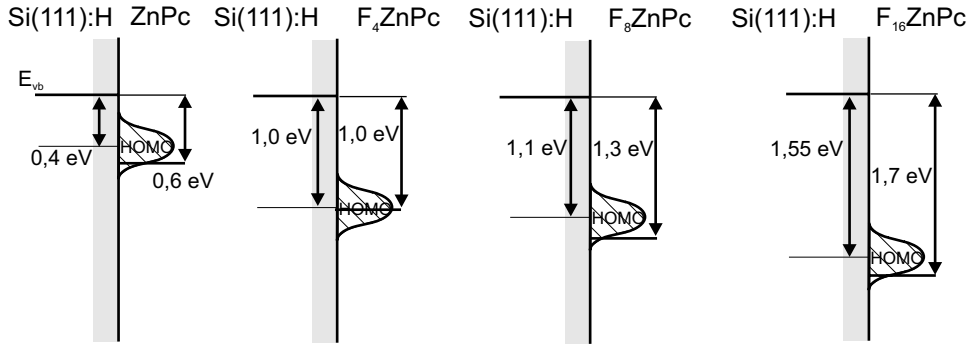


Abbildung 6.19: Lage der HOMO-Zustände zu der Si-Valenzbandkante aus den Grenzflächenexperimenten im Vergleich zu den Unterschieden in den Ionisationspotentialen aus theoretischen Berechnungen (vgl. Abbildung 2.2).

dünnen Filmen auf Gold eine Differenz von 0,56 eV [83]. In derselben Literaturstelle wird eine Diskontinuität der HOMO-Maxima an der Grenzfläche ZnPc/F₁₆ZnPc von 1,1 eV gefunden, die wiederum hervorragend mit der Differenz der gemessenen Lagen der HOMO-Zustände von ZnPc und F₁₆ZnPc zum VBM von Si(111):H übereinstimmt.

Die bisher vorgenommene Betrachtung stützt sich in den berechneten Werten auf das Vakuumniveau als einheitliches Referenzniveau (Anderson-Modell). Die tatsächliche Grenzfläche zeigt Abweichungen von diesem Verhalten durch die Ausbildung von Grenzflächendipolen. Dieser ist positiv für ZnPc auf Si(111):H, für die anderen Moleküle zeigt er ein negatives Vorzeichen. Ein positives Vorzeichen des GF-Dipols bedeutet, dass der positive Ladungsschwerpunkt auf der Vakuumseite liegt.

Die gemessenen Ionisationspotentiale der Farbstoffe auf Si(111):H zeigen teilweise starke Abweichungen von den theoretischen Werten (Tabelle 6.2). Das IP von ZnPc und F₈ZnPc ist geringer als das berechnete, F₄ZnPc etwa gleich und F₁₆ZnPc weist ein sehr hohes IP auf mit 0,8 eV über dem berechneten Wert. Schlettwein et al. [83] erhalten für das Ionisationspotential von F₁₆ZnPc-Schichten auf Gold einen Wert von 6,9 eV, der im Bereich des berechneten Wertes für freie Moleküle liegt und etwa dem theoretischen Wert entspricht. Für ZnPc auf Gold erhalten sie einen Wert von 5,35 eV, der wiederum besser mit dem experimentellen Wert für I_P übereinstimmt. Gao et al. [160] hingegen erhalten für ZnPc auf Gold mit dem HOMO-onset ein Ionisationspotential von 5,28 eV. Dies entspricht einem Wert vom HOMO-Maximum gerechnet von 5,7 eV.

Ein Grund für die in den Experimenten auf Si(111):H teilweise stark von den Werten aus den Literaturstellen abweichenden Werte könnten die geringen Schichtdicken sein, die zur Auswertung herangezogen wurden und eventuell noch keine Aussagen über die Verhältnisse an der Oberfläche der organischen Halbleiter bei größeren Schichtdicken zulassen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich die Unterschiede in den Ionisationspotentialen freier Moleküle der Reihe ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc in den Unterschieden der Diskontinuitäten der HOMO-Maxima zum Si-Valenzband widerspiegeln. Lediglich der Wert von F₄ZnPc fällt aus der Reihe, und gleicht dem Wert von F₈ZnPc.

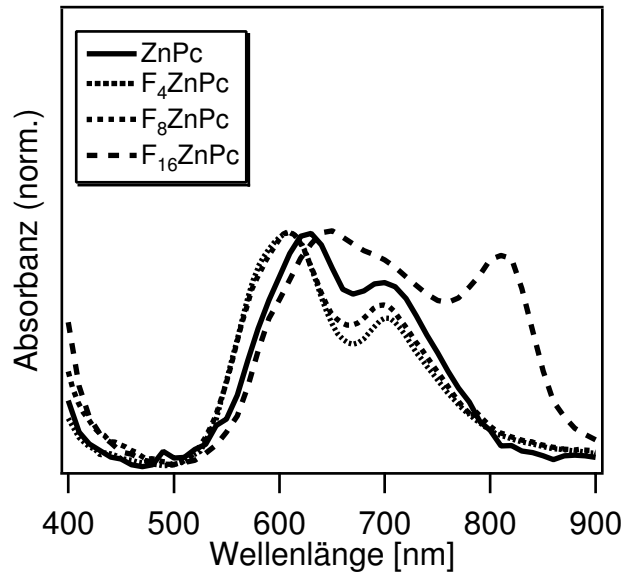


Abbildung 6.20: Absorbanzspektren der Farbstoffe ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc als dünne Filme, abgeschieden bei Zimmertemperatur.

6.3.2. Bandanpassung mit LUMO und LBM

Um ein Entscheidungskriterium zu erhalten, ob sich ein organischer Farbstoff aus den Grenzflächenexperimenten als sensibilisierendes Material im Komposit eignet, wird im Folgenden die gesamte Bandanpassung mit HOMO und LUMO bzw. Valenz- und Leitungsband vorgestellt. Um die Lage des LUMO zu erhalten, wird der Betrag der Energielücke auf die Lage des HOMO addiert. Die Vorüberlegungen in Kapitel 2 ergaben, dass es in organischen Halbleitern aufgrund von Polarisationsenergien und Exzitonenebindungsenergien verschiedene Energielücken gibt, die stark voneinander abweichen können. Im Molekulkristall lässt sich zwischen $E_{UPS/IPES}$, der Transportenergielücke E_T und der optischen Energielücke E_{opt} unterscheiden. Für die substituierten (Zink-) Phthalocyanine existieren in der Literatur nur wenige Daten, die für die Erstellung der Bandanpassung übernommen werden können. Die aus den UPS-Messungen dieser Arbeit gewonnenen Werte sind die Positionen der HOMO-Zustände der verschiedenen Farbstoffschichten zum VBM des Siliziums, ΔE_{VB} . Die komplementäre Methode zur Bestimmung der Lage des LUMO ist die Inverse Photoelektronenspektroskopie. In der Literatur finden sich hierfür nur Daten zu ZnPc [161, 162]. Der aus Messungen an einer ZnPc-Schicht auf Gold ermittelte Wert beträgt 3 eV. Die optische Energielücke wurde aus eigenen Transmissionsmessungen an Farbstoffschichten erhalten und im Fall von ZnPc und F₁₆ZnPc mit Literaturdaten verglichen. Abbildung 6.20 zeigt die optischen Absorbanzspektren von Schichten aus ZnPc und den fluorsubstituierten Derivaten. Die Absorptionsbande verläuft für ZnPc, F₄ZnPcF und F₈ZnPc nahezu gleich, nur für F₁₆ZnPc erstreckt sie sich etwas weiter in den langwelligeren Bereich.

Die spektrale Breite der Q-Bande in den optischen Spektren ist allerdings auch kleiner als die HOMO-Emissionen in den UP-Spektren und vor allem der LUMO-Emissionen in IPE-Spektren. Die Breite der Absorption für die Q-Bande beträgt etwa 0,6 eV, die HOMO-Zustände in UP-Spektren haben eine Halbwertsbreite von ca. 0,6 eV und die LUMO-Zustände von 1 eV in IPE-Spektren³. Für die optische Energielücke wurde des-

³Zu Anmerkungen über die Verbreiterungen von HOMO und LUMO siehe Seite 8.

halb ein einheitlicher Wert von 1,8 eV für alle Phthalocyanine angenommen, was auch etwa dem Wert der Moleküle in Lösung entspricht. Für alle Farbstoffe wurden entsprechend gleiche Polarisationsenergien und Exzitonenbindungsenergien unabhängig von der Fluorsubstitution angenommen, so dass für jede Art von Energielücken, optische, Transport- und UPS/IPES-Lücke, innerhalb der Fluorsubstitutionsreihe nicht unterschieden wurde.

Die Energielücke $E_{UPS,IPES}$ für ZnPc beträgt 3 eV. Um die Transportlücke an der Oberfläche zu erhalten, wird noch eine Korrektur von 0,2 eV eingeführt, die aufgrund des sogenannten Frank Condon-Effekts zustande kommt [17]. Die vibronischen Anregungen, die mit dem Photoemissionsprozess verbunden sind, führen zu einer Erhöhung der Bindungsenergie der Maxima von HOMO und LUMO entsprechend den Frank-Condon-Maxima.

Um die Transportenergielücke E_T zu erhalten, wurde die Exzitonenbindungsenergie $E_T - E_{opt}$ für CuPc aus Hill et al. [17] zur optischen Energielücke hinzu addiert [159]. Der Wert beträgt 0,6 eV, und man erhält eine Transportenergielücke von 2,4 eV. An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei der Herleitung dieser Werte nur auf wenige Messdaten zurückgegriffen werden kann. Hill et al. geben eine Unsicherheit für die Transportlücke und die Exzitonenbindungsenergie von $\pm 0,4$ eV an, die vor allem durch die Annahmen zur Bestimmung der Polarisationsenergien zustande kommt.

Aus diesen abgeleiteten Daten für die Energielücken wurden die vollständigen Bandanpassungen aus Abbildung 6.19 erzeugt. Dies ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Das HOMO aus den UPS-Messungen ist schraffiert gekennzeichnet. $HOMO_T$ und $LUMO_T$ wurden gegenüber $HOMO_{UPS}$ bzw. $LUMO_{IPES}$ um 0,3 eV nach oben bzw. nach unten verschoben. Dies entspricht dem halben Wert von $E_{UPS/IPES} - E_T$. Dabei wurde angenommen, dass die Polarisationsenergien P^+ und P^- den gleichen Betrag aufweisen, und somit HOMO und LUMO symmetrisch verschoben sind. Der HOMO-LUMO Abstand entsprechend der optischen Energielücke wurde ebenfalls in die Abbildung eingetragen, symmetrisch zu den anderen Energielücken, also unter Annahme einer gleich großen Stabilisierung für HOMO und LUMO.

Die Darstellung in Abbildung 6.21 wurde so gewählt, dass das Valenz- und Leitungsband des Siliziums jeweils auf der gleichen energetischen Position liegen. Die unterschiedliche Bandanpassung der verschiedenen Moleküle wird dadurch direkt deutlich gemacht. Aus der Valenzbanddiskontinuität, $E_{UPS,IPES}$ und der Bandlücke des Siliziums erhält man den Abstand des LUMO vom Leitungsband des Siliziums. Für ZnPc ist $\Delta E_{VB} = 0,4$ eV, womit man einen Wert von 1,5 eV für den Abstand des LUMO zum Leitungsbandminimum des Siliziums ΔE_{LB} findet. Betrachtet man die Transportlücken, erhält man für den Abstand $HOMO_T$ zu VBM des Siliziums einen Wert von 0,1 eV, für den Abstand Leitungsband zu $LUMO_T$ ergibt sich 1,2 eV. Vergleicht man die Lage von HOMO und LUMO unter Verwendung der optischen Energielücke mit den Bandkanten von Silizium, liegt das HOMO 0,2 eV oberhalb des VBM von Silizium, das LUMO um 0,9 eV oberhalb des LBM.

Im Falle von ZnPc ergeben sich also kleine Diskontinuitäten in den besetzten Zuständen und große Diskontinuitäten in den unbesetzten Zuständen. Den entgegengesetzten Fall erhält man für $F_{16}ZnPc$, wie aus Abbildung 6.21 ersichtlich. Aus dem großen Abstand von $HOMO_{UPS}$ zum VBM des Si ergibt sich ein $\Delta E_{VB,T}$ von 1,25 eV und $\Delta E_{LB,T}$ von 0,05 eV. Im Fall der optischen Energielücke liegt diesmal das LUMO innerhalb der

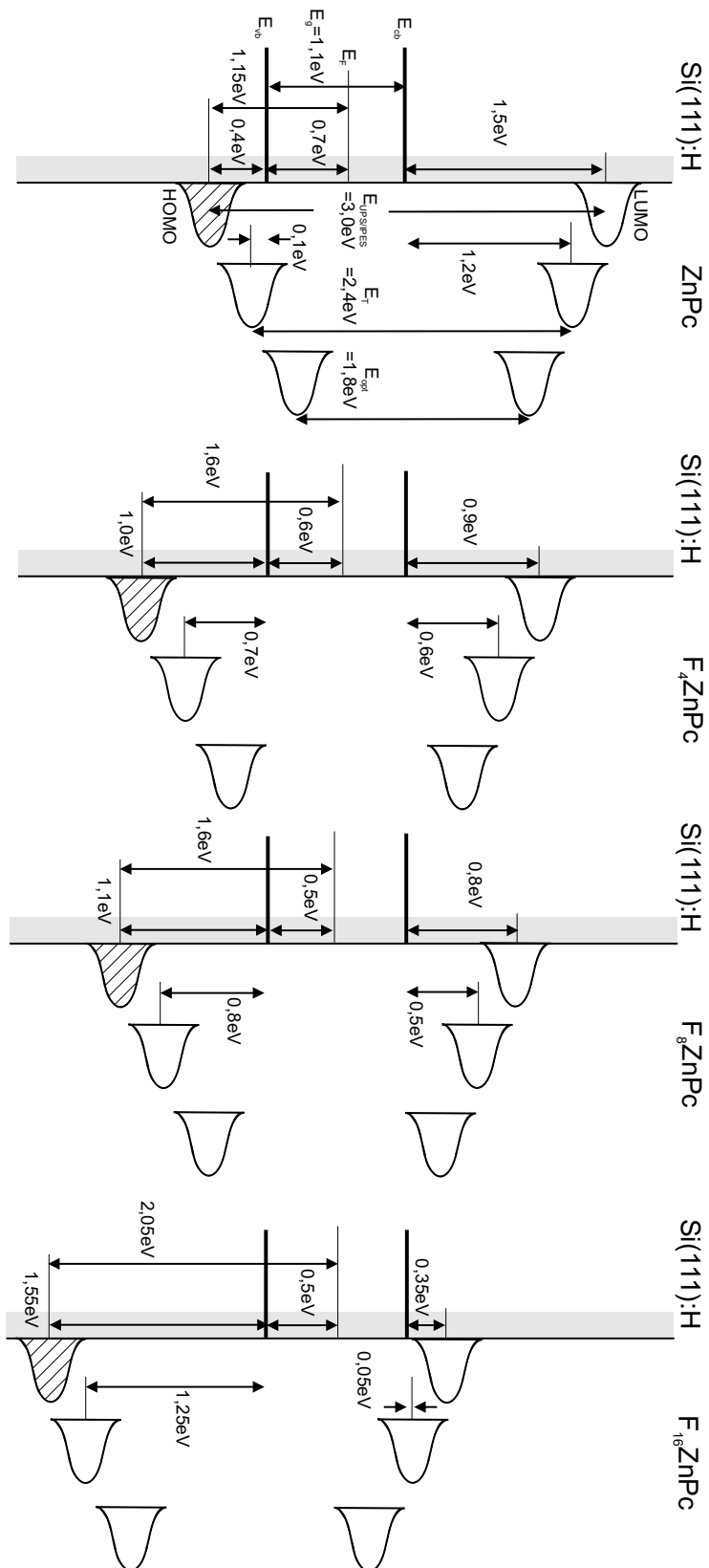


Abbildung 6.21: Vollständige Bandanpassungen von ZnPc, F_4 ZnPc, F_8 ZnPc und F_{16} ZnPc auf Si(111):H. Das HOMO aus den Messungen ist schraffiert dargestellt.

Bandlücke des Siliziums. An dieser Stelle sollen die hier ermittelten Werte für die Lage des LUMO mit den Ergebnissen von Gorgoi et al. [157] zu Messungen an CuPc und F₁₆CuPc auf Si(111):H verglichen werden. Sie finden für die Lage des LUMO-Maximums zum Fermi-niveau im Fall des CuPc für Bedeckungen unter 2 nm einen Wert von etwa 2 eV, während dieser Wert für ZnPc nach Abbildung 6.21 1,9 eV beträgt und eine gute Übereinstimmung zeigt. Dies gilt auch für F₁₆CuPc und F₁₆ZnPc mit Werten von ca. 1 eV bzw. 0,95 eV. Die Dotierung der verwendeten Siliziumwafer bei Gorgoi et al. entspricht den hier verwendeten, leider machen die Autoren aber keine Angaben zur Qualität der Passivierung, und ermitteln auch nicht die Lage der LUMO-Zustände zum Leitungsband von Si.

Die Bandanpassungen von F₄ZnPc und F₈ZnPc zeigen eine relativ symmetrische Lage von HOMO und LUMO zu den Bandkanten von Silizium. Für die Transportniveaus ergeben sich im Fall von F₄ZnPc $\Delta E_{VB,T}=0,7$ eV und $\Delta E_{LB,T}=0,6$ eV. Für F₈ZnPc betragen diese Werte $\Delta E_{VB,T}=0,8$ eV und $\Delta E_{LB,T}=0,5$ eV. Entsprechend liegen bei Betrachtung der optischen Energielücke HOMO und LUMO beider Moleküle außerhalb der Bandlücke von Silizium.

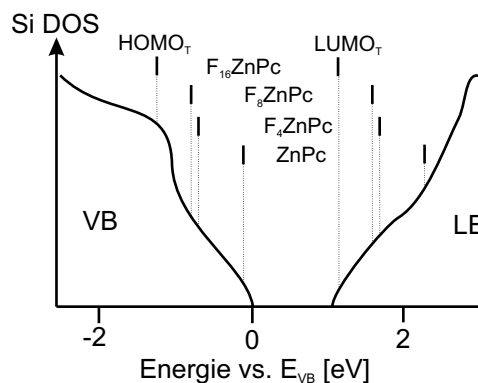
Abschließend soll diskutiert werden, welche organischen Moleküle nach den aus den Grenzflächenexperimenten und Abbildung 6.21 erhaltenen Ergebnissen für einen Ladungstransfer am meisten geeignet erscheinen. In Kapitel 2 wurde erläutert, welche Arten des Energietransfers in Frage kommen: Förster-Transfer, Dexter-Transfer oder sequentieller Transfer.

Der Förster-Transfer verlangt für die Beschreibung der Effektivität keine Bandanpassung. Es ist lediglich der spektrale Überlapp, also Emission des Farbstoffs und Absorption des Siliziums von Bedeutung. Der Förster-Transfer ist langreichweitig (60-80 Å [80]), weshalb er bei der Betrachtung von Ladungstransfer in den Kompositsystemen eine wesentliche Rolle spielen dürfte.

Der Dextertransfer erfordert eine Überlappung von Zuständen von Donator und Akzeptor. Bei diesem Transfer wird als Energielücke der Farbstoffe E_{opt} verwendet. Für ZnPc und F₁₆ZnPc liegen HOMO bzw. LUMO in der Bandlücke des Siliziums. Dieser Transfer ist also für diese beiden Moleküle nicht möglich. Für F₄ZnPc und F₈ZnPc kann er hingegen erfolgen.

Die Betrachtung des sequentiellen Transfers von Elektron und Loch wird mit der optischen und der Transportenergielücke vorgenommen. Die Injektion des ersten Ladungsträgers unter Trennung des Elektron-Loch-Paares ist lediglich vom HOMO des ZnPc und vom LUMO des F₁₆ZnPc nicht möglich. Zur Injektion des zweiten Ladungsträger erfolgt die Betrachtung der Zustände unter Verwendung der Transportenergielücke. Dieser Transfer ist für alle Silizium-Farbstoff-Grenzflächen sowohl für den Elektronentransfer als auch den Lochtransfer möglich, wobei der HOMO des ZnPc und das LUMO des F₁₆ZnPc sehr nahe an den Bandkanten liegen. Die Effektivität des Transfers korreliert mit der Zustandsdichte von Silizium und des Farbstoffs. Abbildung 6.22 zeigt die berechnete Zustandsdichte von Silizium. Sowohl im Valenzband als auch im Leitungsband fällt die Zustandsdichte zu den Bandkanten hin steil ab. HOMO und LUMO aus den Transportniveaus sind für alle Farbstoffmoleküle mit eingetragen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit für Ladungsträger von den Molekülen in die Bänder von Silizium ist hoch, wenn die Zustandsdichte im Silizium hoch ist. Es sei davon ausgegangen, dass die Zustandsdichten der Farbstoffenergieniveaus gleich sind, und die Abstände zwischen

Abbildung 6.22: Zustandsdichte von Silizium (nach [163]) und Lage der Transportniveaus von ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc.



Molekülen und Siliziumoberfläche gleich sind. Demnach ist die Tunnelwahrscheinlichkeit für Löcher vom HOMO des F₁₆ZnPc besonders hoch, für Elektronen aus dem LUMO dagegen besonders gering. Gerade andersherum verhält es sich für ZnPc. Hier ist die Elektroneninjektion bevorzugt. F₄ZnPc und F₈ZnPc hingegen weisen sowohl untereinander als auch für Löcher- und Elektronentransfer ähnliche Wahrscheinlichkeiten auf.

Da sowohl Elektronen als auch Löcher in das Silizium übertragen werden sollen, verspricht die Verwendung von F₄ZnPc und F₈ZnPc in einem Komposit aus den Ergebnissen der Grenzflächenexperimente am ehesten Erfolg. Dies wird auch aus den Überlegungen zum Dextertransfer unterstützt, in dem diese Moleküle ebenfalls als Farbstoffe für einen effektiven Ladungstransfer gesehen werden.

6.4. Einfluss der Anregungsenergie auf BE_{HOMO}

Die Photoemissionsmessungen an ZnPc und F₁₆ZnPc zeigten, dass sich im Valenzbandbereich in den Bindungsenergien des HOMO und den Strukturen bei höheren Bindungsenergien Abweichungen ergeben, wenn von einer Anregung mit HeI-Strahlung auf eine Anregung mit 130 eV gewechselt wird. Der Unterschied betrug im Falle der höchsten Bedeckung an F₁₆ZnPc 1 eV! Im Zuge dieser Beobachtung wurden Messungen an den Valenzbändern dieser organischen Halbleiter mit variablen Anregungsenergien zwischen 120 und 21 eV vorgenommen⁴. Dazu wurden Grenzflächenexperimente von ZnPc auf Gold und wasserstoffterminiertem Silizium sowie F₁₆ZnPc auf wasserstoffterminiertem Silizium durchgeführt.

Die Abbildungen 6.23 **a-c** zeigen für diese Experimente jeweils den Valenzbandbereich um das HOMO für einen bestimmten Aufdampfschritt bei verschiedenen Anregungsenergien (obere Abbildungen) sowie den Verlauf der Bindungsenergie des HOMO-Maximums in Abhängigkeit der Anregungsenergie bei verschiedenen Bedampfungszeiten. Die Abbildungen sind auf den gleichen Energiebereich skaliert. Die Anregungsenergien betrugen 21, 40, 70 sowie 100 oder 120 eV. Der Nullpunkt der Bindungsenergieskala wurde für jede Anregungsenergie durch die Messung der Fermikante einer sauberen Goldprobe festgelegt. Man erkennt in den unteren Abbildungen, dass die Bindungs-

⁴Diese Messungen erfolgten am Strahlrohr TGM7 bei BESSY II, das eine durchstimmbare Strahlung in diesem Energiebereich liefert.

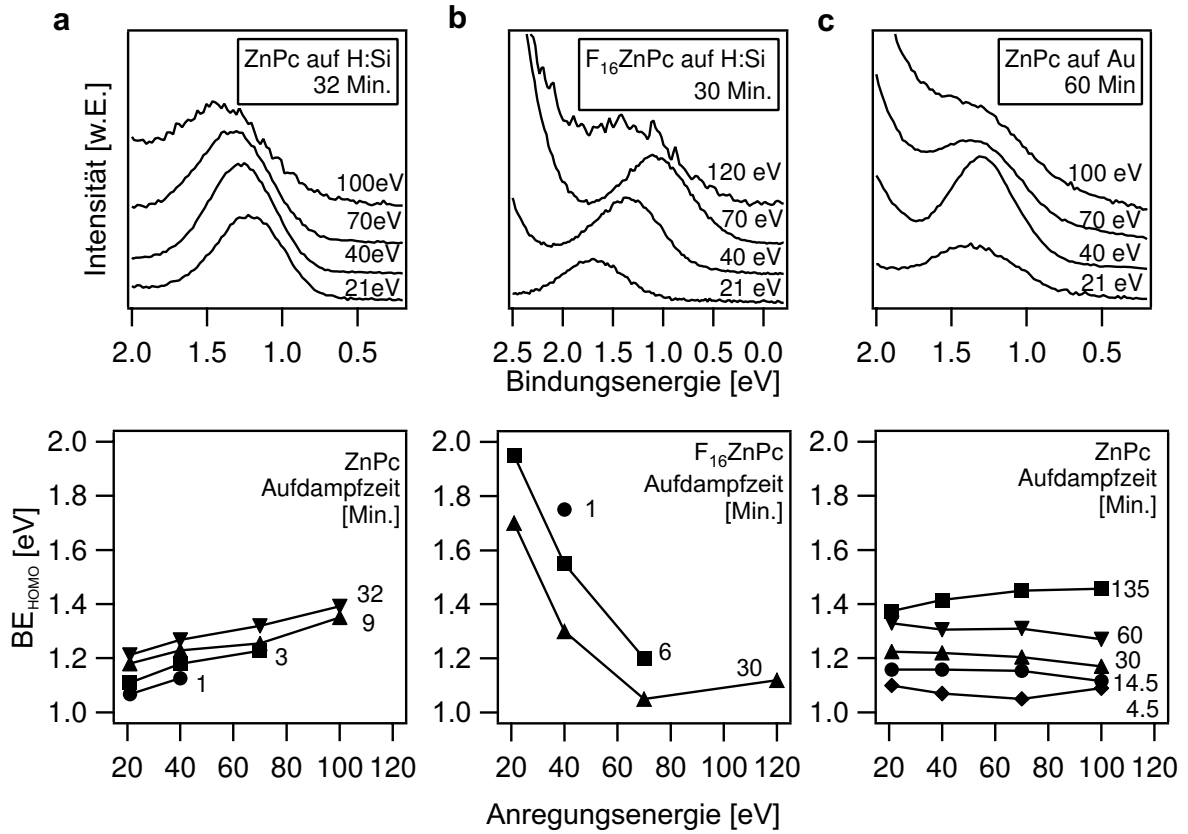


Abbildung 6.23: Auswirkung der Verwendung verschiedener Anregungsenergien in den Experimenten **a** ZnPc auf Si(111):H, **b** F_{16} ZnPc auf Si(111):H und **c** ZnPc auf Gold. Die oberen Abbildungen zeigen die Valenzbandspektren im Bereich des HOMO bei verschiedenen Anregungsenergien, die unteren Abbildungen zeigen den jeweiligen Verlauf der Bindungsenergie des Maximums des HOMO in Abhängigkeit der Anregungsenergien und der Aufdampfzeit.

energien BE_{HOMO} teilweise stark verschoben für verschiedene Anregungsenergien, und parallel verschoben zwischen den verschiedenen Aufdampfschritten. Für das Experiment ZnPc auf Si(111):H beträgt die Veränderung der Bindungsenergie des HOMO zwischen Anregungsenergien von 21 und 100 eV 0,2 eV, für ZnPc auf Gold ist der Verlauf relativ konstant mit einer maximalen Verschiebung von 0,08 eV. Eine sehr starke Verschiebung ist hingegen für das Experiment F_{16} ZnPc auf Si(111):H zu beobachten, in dem die Verschiebung zwischen Anregungsenergien von 21 und 70 eV einen Wert von 0,7 eV erreicht.

Prinzipielle Ursachen für die beobachteten Verschiebungen könnten unterschiedliche Intensitäten der Anregungsstrahlung bei verschiedenen Energien, ein veränderter Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation oder eine veränderte kinetische Energie der Photoelektronen sein.

Es ist bekannt, dass die Anregungsstrahlung einer Synchrotronquelle in einem Halbleiter mit Bandverbiegung unter Umständen eine Oberflächenphotospannung induzieren kann, die das Fermi-niveau im Halbleiter und damit auch die Lage der Energieniveaus an der Oberfläche verschiebt. Da aber sowohl im Experiment mit ZnPc als

auch mit $F_{16}ZnPc$ durch das *Fermilevel-Pinning* eine Bandverbiegung in die gleiche Richtung ausgebildet wurde, müsste auch der Effekt der Oberflächenphotospannung die Bindungsenergien der Valenzbandemissionen in die gleiche Richtung verschieben. Dies ist nach Abbildung 6.23 nicht der Fall.

Ein veränderter Wirkungsquerschnitt führt nicht zu einer Verschiebung der Bindungsenergien, sondern hat lediglich Einfluss auf die Intensitäten der jeweiligen Energieniveaus in den Spektren. Ein Einfluss dieses Effekts kann also ebenfalls ausgeschlossen werden.

Die unterschiedliche kinetische Energie der Photoelektronen abhängig von der Anregungsenergie kann unter zwei Einflussmöglichkeiten auf die Bindungsenergie diskutiert werden. Die erste betrifft die Relaxationszeiten des ionisierten Moleküls (vgl. Abbildung 4.6 in Kapitel 4). Man geht davon aus, dass die elektronischen Relaxationsprozesse (τ ca. 10^{-16} s) schneller als der Prozess der Photoemission sind. Die kinetische Energie des Photoelektrons enthält dann den gesamten Anteil der elektronischen Relaxation. Berechnet man die Geschwindigkeit aus der kinetischen Energie des Photoelektrons, erhält man daraus unter Annahme eines Wechselwirkungsradius des Photoelektrons mit dem Photoloch von den Abmessungen eines Moleküls eine Aufenthaltsdauer des Elektrons am Molekül von 10^{-16} s bei Annahme einer kinetischen Energie von 100 eV. Ein Photoelektron mit höherer kinetischer Energie könnte also weniger Beiträge von den elektronischen Relaxationen erhalten und sich damit die Bindungsenergie erhöhen. Im Experiment mit $F_{16}ZnPc$ auf Si(111):H verringert sich aber die Bindungsenergie des HOMO mit zunehmender Anregungsenergie. Es wäre zu erwarten, dass sich dieser Einfluss auf $ZnPc$ und $F_{16}ZnPc$ gleichermaßen auswirkt.

Die kinetische Energie der Elektronen beeinflusst zusätzlich die Informationstiefe. Die mittlere Austrittstiefe der Elektronen für 20 eV beträgt ca. 4 Å, während sie sich für 120 eV auf ca. 8 Å verdoppelt. Um mit diesem geringen Unterschied in den Austrittstiefen eine Veränderung der Lage des HOMO-Maximums messen zu können, müsste eine sehr starke Änderung des elektrochemischen Potentials des Farbstoffs in dünnen Schichten vorliegen, z.B. durch *screening*-Effekte oder eine Bandverbiegung. Erstere würden wiederum eine Verschiebung der Energieniveaus in die gleiche Richtung für $ZnPc$ und $F_{16}ZnPc$ bedeuten.

Die Möglichkeit einer Verschiebung in unterschiedliche Richtungen könnte in einem Ladungstransfer zu suchen sein, der in den Grenzflächenexperimenten auf wasserstoffterminiertem Silizium für die beiden organischen Halbleiter unterschiedliche Richtungen aufweist. Paasch et al. [164] entwickeln ein Modell, das einen Teil des gemessenen Grenzflächendipols von Farbstoffschichten auf eine sehr steile Potentialänderung bzw. Bandverbiegung (innerhalb etwa 2 nm) zurückführt. Dieses Modell berücksichtigt eine exponentielle Verteilung der elektronischen Zustände von HOMO und LUMO, es kann aber auch auf gaussförmige Verteilungen angewandt werden. Für das Beispiel $CuPc$ auf Gold erhalten sie bei einem gemessenen Grenzflächendipol von 1,2 eV und einer Breite der Verteilung von 100 meV eine Bandverbiegung von 0,65 eV im $CuPc$. In den hier vorgestellten Experimenten beträgt der Grenzflächendipol etwa 0,9 eV für $F_{16}ZnPc$ auf Si(111):H und -0,2 eV für $ZnPc$ auf Si(111):H. Der sehr steile Potentialabfall, den Paasch et al. in ihren Berechnungen finden, stimmt mit der Lage der HOMO-Zustände unter Vermessung mit verschiedenen Anregungsenergien und damit verschiedenen Informationstiefen überein. Natürlich erhält man mit unterschiedlichen Anregungsener-

gien eine Überlagerung der Signale aus verschiedenen Schichttiefen, dennoch würden die Maxima der HOMO-Zustände verschieben. Bei höheren Schichtdicken sollte dann aber eine verringerte Halbwertsbreite auftreten.

Der Befund einer von der Anregungsenergie abhängigen Lage des HOMO-Maximums benötigt zur Klärung der Ursache sicherlich noch weitere Experimente. Er zeigt aber nochmals, dass die Bestimmung der elektronischen Zustände in organischen Halbleitern oft abhängig ist von der experimentellen Methode und Durchführung. Das zunehmende Interesse an diesen Materialien durch ihren vermehrten Einsatz in der Elektronik wird die hier aufgeworfenen Fragen in naher Zukunft klären. Die Überlegungen zur Verwendung der verschiedenen Energielücken und zum Vorgehen bei der Erstellung der Bandanpassung von Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Halbleitern geben hierzu hervorragende Ansatzpunkte.

Zusammenfassung

Kristallines Silizium ist aufgrund seiner hervorragenden Ladungsträgertransporteigenschaften und der weit fortgeschrittenen Silizium-Halbleitertechnologie in der Mikroelektronik das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Absorbermaterial von Solarzellen. Ein Nachteil des Siliziums ist sein geringer Absorptionskoeffizient. Angeregt durch das Konzept der farbstoffsensibilisierten Solarzelle entstand die Idee, organische Halbleiter mit einem sehr hohen Absorptionskoeffizienten mit Silizium in einem Kompositmaterial zu kombinieren, um die vorteilhaften Eigenschaften beider Materialien zu verbinden.

Diese Arbeit verfolgte zwei Ziele. Ein Ziel bestand in der Herstellung und strukturellen Charakterisierung solcher Silizium-Farbstoff-Komposite unter der Verwendung des Farbstoffs ZnPc. Die Kodeposition von Silizium mit dem Hot Wire-CVD-Verfahren (HWCVD) und organischer Moleküle stellt dabei ein bisher nicht bekanntes Verfahren dar. Das zweite Ziel bestand darin, aus einer Reihe von Farbstoffen mit graduell veränderten elektronischen Eigenschaften anhand von Modellexperimenten einen für die Sensibilisierung des Siliziums optimierten Farbstoff auszuwählen.

Zur Herstellung der Komposite sollte die Siliziummatrix als mikrokristallines Silizium in einem Hot Wire-CVD-Verfahren (HWCVD) aus einem Reaktionsgasgemisch von Silan und Wasserstoff abgeschieden und der Farbstoff thermisch verdampft werden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Planung und dem grundlegenden Aufbau der HWCVD-Depositionsanlage. Die Abscheidung von Silizium erfolgte unter Optimierung der Parameter Substrattemperatur, Prozessgasdruck und Silankonzentration in Wasserstoff auf die Kristallinität der Siliziumschicht. Die Rahmenbedingung war hierbei die später erfolgende Abscheidung von ZnPc, die zum Beispiel eine möglichst geringe Substrattemperatur (unter 300 °C) erfordert.

Die geplante Kodeposition organischer Moleküle richtete besondere Anforderungen an die Auslegung der Anlagenkomponenten. In dieser Arbeit wurde die strukturelle Charakterisierung der Komposite unter folgenden Gesichtspunkten verfolgt:

- Werden die organischen Moleküle durch die Depositionsbedingungen in ihrer Struktur verändert?
- Lässt sich mikrokristallines Silizium unter der Einwirkung der Farbstoffmoleküle erhalten?
- Wird der organische Halbleiter durch die Depositionsbedingungen in seinen optischen Eigenschaften verändert?

Als geeignete Charakterisierungsmethoden zur Beantwortung dieser Fragen dienen die Ramanspektroskopie und die optische Transmissionsspektroskopie. Mit der Ramanspektroskopie lässt sich die Kristallinität des Siliziums ermitteln und die Molekülstruktur des Farbstoffs überprüfen. Mit der optischen Transmissionsspektroskopie

wurde kontrolliert, ob sich der spektrale Verlauf der Absorbanz in den Kompositen gegenüber dem Verlauf in Farbstoffschichten ändert. Diese Methode diente weiterhin zur Abschätzung der Farbstoffanteile in den Kompositen. Einzelne Messungen mit Photoelektronenspektroskopie ergänzten die Charakterisierung.

Zum Schutz der Moleküle vor dem glühenden Draht wurde eine Abschirmung des Filaments durch einen wassergekühlten Kupfertubus (*Remote*-Aufbau) vorgesehen. Ein Aufbau mit Lochblende führte zur Herstellung amorpher Siliziumschichten. Die Herstellung des mikrokristallinen Siliziums gelang mit dem Aufbau ohne Verwendung einer Lochblende.

Die Herstellung der Komposite wurde auf zwei Arten vorgenommen, als Kodeposition von Silizium und Farbstoff und als sequentielle Deposition. Die chemische Stabilität des eingesetzten Farbstoffs konnte in der Kodeposition sehr gut demonstriert werden. Durch Verwendung des Aufbaus mit Lochblende zur Herstellung der Komposite konnte festgestellt werden, dass die im Prozessgas vorhandenen Radikale die Struktur der ZnPc-Moleküle nicht verändert. Die Verwendung des Aufbaus ohne Lochblende zur Herstellung der Komposite brachte ebenfalls keine nachteiligen Auswirkungen auf den Farbstoff. Die Kodeposition von Farbstoff und Silizium hatte allerdings die Folge, dass das Wachstum des Siliziums gestört wurde und sich keine mikrokristalline Siliziummatrix ausbilden konnte.

Die sequentielle Deposition wurde als eine Reihe mit veränderlicher Substrattemperatur und als eine Reihe mit höherer Schichtabfolge, also geringere Depositionszeiten pro Schicht, gefahren. Mit einer Substrattemperatur von etwa 260 °C konnte ein Komposit aus mikrokristallinem Silizium und einer hohen Konzentration an ZnPc erhalten werden. Bei geringerer Substrattemperatur unter sonst konstant gehaltenen Prozessbedingungen konnte nur Silizium geringerer Kristallinität erzeugt werden, bei höherer Substrattemperatur blieb kaum Farbstoff haften. Als ein wichtiger Indikator, der auf einen Ladungstransfer vom HOMO-Zustand und LUMO-Zustand des Farbstoffs in die Bänder des Siliziums hinweisen könnte, wurde in den Ramanspektren ein Löschen des Fluoreszenzuntergrunds gedeutet. Die Ramanspektren zeigten, dass eine ausreichende Kristallinität und Korngröße des mikrokristallinen Siliziums die Voraussetzung für das Löschen der Fluoreszenz darstellt.

Messungen zur weiteren elektronischen Charakterisierung wurden von Projektpartnern mit der sogenannten TRMC (*time resolved microwave conductivity*) und Photoleitungsmessungen vorgenommen. Die TRMC-Messungen ergaben, dass das mikrokristalline Silizium in dem sequentiellen Komposit, das auch ein Löschen der Fluoreszenz zeigte, eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit aufwies und damit die gute elektronische Qualität des mikrokristallinen Siliziums bestätigt.

Ein direkter Nachweis des Ladungstransfers wurde mit Photoleitungsmessungen versucht. An den kodeponierten Kompositen, die kein mikrokristallines Silizium aufwiesen, und in TRMC-Messungen keine gute elektronische Qualität der Siliziummatrix zeigten, konnte durch den Einbau des ZnPc ein kleiner Effekt als Erhöhung der Photoleitung festgestellt werden.

In Grenzflächenexperimenten von verschiedenen fluorsubstituierten Zinkphthalocyaninen (ZnPc, F₄ZnPc, F₈ZnPc und F₁₆ZnPc) auf wasserstoffterminiertem Silizium sollten Grenzflächen in Kompositen modelliert werden. Mit Photoelektronenspektroskopie

wurde die Lage des HOMO dieser Farbstoffe zur Valenzbandkante des Siliziums vermessen. Die Messungen ergaben, dass sich der energetische Abstand des HOMO zur Valenzbandkante des Siliziums, wie nach theoretischen Überlegungen anhand der Ionisationspotentiale der Farbstoffe vorhergesagt, von ZnPc zu F₁₆ZnPc vergrößert. Um abzuschätzen, für welche dieser organischen Halbleiter ein effektiver Ladungstransfer möglich erscheint, wurden aus den Messwerten Bandanpassungen erstellt, die die Energielücken aus UPS/IPES-Messungen sowie die Transportenergielücken und die optischen Energielücken einbeziehen. Eine zukünftige Verwendung von F₄ZnPc und F₈ZnPc in den Kompositen erscheint nach diesen Ergebnissen als geeignet, um den Ladungstransfer sowohl der Elektronen als auch der Löcher von den Farbstoffen zur Siliziummatrix zu ermöglichen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben erstmalig nachgewiesen, dass die Herstellung eines Komposits aus mikrokristallinem Silizium und Farbstoffen ohne eine wesentliche Veränderung der Ausgangsmaterialien möglich ist. In der Herstellung des Komposits mit dem Farbstoff ZnPc liegen sicherlich noch Optimierungsmöglichkeiten. Die Ergebnisse aus den Modellexperimenten haben allerdings auch ergeben, dass möglichst ein Einbau von weiteren Farbstoffen, die aufgrund der energetischen Lage ihrer Zustände zu den Bandkanten des Siliziums einen effektiven Ladungstransfer erwarten lassen, in die Komposite vorgenommen werden sollte. Der nächste Schritt wäre dann die Verwirklichung photovoltaischer Teststrukturen unter Einsatz eines optimierten Komposits als Absorbermaterial.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesverband Solarindustrie, Pressemitteilung (Berlin, 15.03.2005).
- [2] EU-Kommission, *A Vision for PV Technology for 2030 and Beyond*, Vision Report of the PV-TRAC, EU-Kommission (2004).
- [3] M. Fawer-Wasser, *Solarenergie - ungetrübter Sonnenschein? Aktuelle und zukünftige Aussichten für Photovoltaik und Solarthermie*, Sarasin Studie, Sarasin Sustainable Investment (2004).
- [4] R. Brendel, *Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells*, Wiley-VCH, Berlin, (2003), 1st ed.
- [5] R. B. Bergmann and J. H. Werner, *Thin Solid Films* **403-404**, 162 (2002).
- [6] BMU, Förderkonzept Photovoltaikforschung 2004-2008 (Stand: Juni 2004).
- [7] N. G. Dharea and R. G. Dhare, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1208 (2005).
- [8] Frankfurter Rundschau (26.04.2005) S. 121.
- [9] P. Gómez-Romero and C. Sanchez, eds., *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2004).
- [10] B. Oregan and M. Gratzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [11] P. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford Science Publications ed., Oxford University Press, Oxford, (1987)
- [12] H. Bassler, *Phys. Status Solidi B-Basic Res.* **175**, 15 (1993).
- [13] V. M. Kenkre, *Phys. Lett. A* **305**, 443 (2002).
- [14] J. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, (1987).
- [15] R. Schmechel, *Charge Transport in Organic Semiconductors*, Habilitationsschrift, Technische Universität Darmstadt (2004).
- [16] M. Knupfer, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **77**, 623 (2003).
- [17] M. Hilf, Dissertation, Technische Universität München (2000)
- [18] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, et al., *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **79**, 1 (2004).
- [19] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15 (2001).
- [20] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- [21] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [22] O. Madelung, ed., *Semiconductors - Basic Data*, Springer-Verlag, Berlin, (1996), 2nd ed.
- [23] H.-J. Lewerenz and H. Jungblut, *Photovoltaik - Grundlagen und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1995).

- [24] K. Brühne, M. Schubert, C. Köhler, and J. Werner, *Thin Solid Films* **395**, 163 (2001).
- [25] F. Diehl, M. Scheib, B. Schroder, and H. Oechsner, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 973 (1998).
- [26] O. Vetterl, A. Gross, T. Jana, S. Ray, A. Lambertz, R. Carius, and F. Finger, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 772 (2002).
- [27] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, and H. Wagner, *Philos. Mag. A-Phys. Condens. Matter Struct. Defect Mech. Prop.* **77**, 1447 (1998).
- [28] D. Das, *Solid State Commun.* **128**, 397 (2003).
- [29] R. E. I. Schropp, *Thin Solid Films* **451-52**, 455 (2004).
- [30] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and U. Graf, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 469 (2003).
- [31] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, and M. Nesladek, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 967 (1998).
- [32] R. Carius, T. Merdzhanova, F. Finger, S. Klein, and O. Vetterl, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **14**, 625 (2003).
- [33] I. Ferreira, FB. Fernandes, P. Vilarinho, E. Fortunato, and R. Martins, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **15**, 137 (2001).
- [34] F. Siebke, S. Yata, Y. Hishikawa, and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 977 (1998).
- [35] J. Kocka, A. Fejfar, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, P. Fojtik, T. Mates, B. Rezek, K. Luterova, V. Svrcek, and I. Pelant, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 493 (2003).
- [36] T. Unold, R. Bruggemann, J. P. Kleider, and C. Longeaud, *J. Non-Cryst. Solids* **266**, 325 (2000).
- [37] J. Puigdollers, C. Voz, A. Orpella, I. Martin, D. Soler, M. Fonrodona, J. Berto-
meu, J. Andreu, and R. Alcubilla, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 400 (2002).
- [38] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidtke, U. Backhausen, and R. Carius, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 992 (1998).
- [39] D. Ruff, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1999),
- [40] C. Niikura, Y. Poissant, M. E. Gueunier, J. P. Kleider, and J. E. Bouree, *J. Non-Cryst. Solids* **299**, 1179 (2002).
- [41] A. Fejfar, N. Beck, H. Stuchlikova, N. Wyrsh, P. Torres, J. Meier, A. Shah, and J. Kocka, *J. Non-Cryst. Solids* **230**, 1006 (1998).
- [42] W. R. Scheidt and W. Dow, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1101 (1977).
- [43] C. Y. Ruan, V. Mastryukov, and M. Fink, *J. Chem. Phys.* **111**, 3035 (1999).
- [44] C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications* VCH Publishers, New York, (1989).
- [45] G. Ricciardi, A. Rosa, and E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5242 (2001).
- [46] K. A. Nguyen and R. Pachter, *J. Chem. Phys.* **114**, 10757 (2001).
- [47] M. S. Liao and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **117**, 205 (2002).

- [48] S. Hiller, D. Schlettwein, N. R. Armstrong, and D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.* **8**, 945 (1998).
- [49] L. Edwards and M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **33**, 292 (1970).
- [50] Y. Iyechika, K. Yakushi, and H. Kuroda, *Chem. Phys.* **87**, 101 (1984).
- [51] R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.* **156**, 237 (1996).
- [52] F. Iwatsu, T. Kobayashi, and N. Uyeda, *J. Phys. Chem.* **84**, 3223 (1980).
- [53] A. T. Davidson, *J. Chem. Phys.* **77**, 168 (1982).
- [54] J. Blochwitz, Dissertation, Technische Universität Dresden (2001)
- [55] A. M. Saleh, A. O. Abu-Hilal, and R. D. Gould, *Curr. Appl. Phys.* **3**, 345 (2003).
- [56] K. Hesse and D. Schlettwein, *J. Electroanal. Chem.* **476**, 148 (1999).
- [57] G. Schnurpfeil, A. K. Sobbi, W. Spiller, H. Kliesch, and D. Wöhrle, *J. Porph. Phthalocyanines* **1**, 159 (1997).
- [58] S. Senthilarasu, S. Velumani, R. Sathyamoorthy, A. Subbarayan, J. A. Ascencio, G. Canizal, P. J. Sebastian, J. A. Chavez, and R. Perez, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **77**, 383 (2003).
- [59] P. A. Lane, J. Rostalski, C. Giebeler, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, and D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 3 (2000).
- [60] H. R. Kerp, H. Donker, R. B. M. Koehorst, T. J. Schaafsma, and E. E. van Faassen, *Chem. Phys. Lett.* **298**, 302 (1998).
- [61] J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J. P. Blanc, and B. Schollhorn, *Thin Solid Films* **333**, 235 (1998).
- [62] J. Spadavecchia, G. Ciccarella, G. Vasapollo, P. Siciliano, and R. Rella, *Sens. Actuator B-Chem.* **100**, 135 (2004).
- [63] B. Schollhorn, J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, and J. P. Blanc, *Thin Solid Films* **326**, 245 (1998).
- [64] M. Passard, A. Pauly, J. P. Blanc, S. Dogo, J. P. Germain, and C. Maleysson, *Thin Solid Films* **237**, 272 (1994).
- [65] M. I. Newton, T. K. H. Starke, M. R. Willis, and G. McHale, *Sens. Actuator B-Chem.* **67**, 307 (2000).
- [66] M. Gratzel, *Proc. Indian Acad. Sci.-Chem. Sci.* **107**, 607 (1995).
- [67] A. Hagfeldt and M. Gratzel, *Accounts Chem. Res.* **33**, 269 (2000).
- [68] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gratzel, and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9342 (1997).
- [69] G. Grabosch, Dissertation, Fernuniversität Hagen (2000),
- [70] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Gratzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, and N. Trombach, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **3**, 230 (1999).
- [71] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, and H. Minoura, *Adv. Mater.* **12**, 1214 (2000).
- [72] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Sugiura, H. Minoura, D. Schlettwein, T. Oekermann, G. Schneider, and D. Wöhrle, *Chem. Lett.* **27**, 599 (1998).
- [73] D. Gebeyehu, C. J. Brabec, and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **403**, 271 (2002).

- [74] C. Ingrosso, A. Petrella, M. L. Curri, M. Striccoli, P. Cosma, P. D. Cozzoli, and A. Agostiano, *Appl. Surf. Sci.* **246**, 367 (2005).
- [75] J. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **34**, 3864 (1995).
- [76] J. Takada, H. Awaji, M. Koshioka, A. Nakajima, and W. A. Nevin, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2184 (1992).
- [77] Z. B. He, G. L. Zhao, G. R. Han, X. W. Zhang, P. Y. Du, W. J. Weng, and G. Shen, *Thin Solid Films* **424**, 157 (2003).
- [78] X. W. Zhang and G. R. Han, *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **195**, 359 (2003).
- [79] H. Yanagi, H. Kataura, and Y. Ueda, *J. Appl. Phys.* **75**, 568 (1994).
- [80] B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, (2002).
- [81] T. Sakata, K. Hashimoto, and M. Hiramoto, *J. Phys. Chem.* **94**, 3040 (1990).
- [82] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [83] D. Schlettwein, K. Hesse, N. E. Gruhn, P. A. Lee, K. W. Nebesny, and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4791 (2001).
- [84] V. D. Renzi, R. Biagi, and U. del Pennino, *Surf. Sci.* **497**, 247 (2002).
- [85] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer Verlag, Heidelberg, (1993), 3rd ed.
- [86] D. Cahen and G. Hodes, *Adv. Mater.* **14**, 789 (2002).
- [87] R. Cohen, L. Kronik, A. Vilan, A. Shanzer, and D. Cahen, *Adv. Mater.* **12**, 33 (2000).
- [88] F. Seker, K. Meeker, T. F. Kuech, and A. B. Ellis, *Chem. Rev.* **100**, 2505 (2000).
- [89] R. Cohen, N. Zenou, D. Cahen, and S. Yitzchaik, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 270 (1997).
- [90] G. Ashkenasy, D. Cahen, R. Cohen, A. Shanzer, and A. Vilan, *Accounts Chem. Res.* **35**, 121 (2002).
- [91] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2984 (1999).
- [92] R. Schlaf, P. G. Schroeder, M. W. Nelson, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, and N. R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* **86**, 1499 (1999).
- [93] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. S. Golden, and J. Fink, *J. Appl. Phys.* **91**, 4872 (2002).
- [94] T. Chasse, C. I. Wu, I. G. Hill, and A. Kahn, *J. Appl. Phys.* **85**, 6589 (1999).
- [95] H. Peisert, T. Schwieger, M. Knupfer, M. S. Golden, and J. Fink, *J. Appl. Phys.* **88**, 1535 (2000).
- [96] M. Knupfer and H. Peisert, *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.* **201**, 1055 (2004).
- [97] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 972 (1999).
- [98] S. Tange, K. Inoue, K. Tonokura, and M. Koshi, *Thin Solid Films* **395**, 42 (2001).
- [99] M. Heintze, R. Zedlitz, H. N. Wanka, and M. B. Schubert, *J. Appl. Phys.* **79**, 2699 (1996).
- [100] P. van Veenendaal, O. Gijzeman, J. Rath, and R. Schropp, *Thin Solid Films* **395**, 194 (2001).

- [101] P. van Veenendaal and R. E. I. Schropp, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **6**, 465 (2002).
- [102] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, E. J. Johnson, and A. C. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **79**, 7278 (1996).
- [103] J. Holt, M. Swiatek, D. Goodwin, R. Muller, W. G. III, and H. A. Atwater, *Thin Solid Films* **395**, 29 (2001).
- [104] A. Gallagher, *Thin Solid Films* **395**, 25 (2001).
- [105] A. H. Mahan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 299 (2003).
- [106] J. K. Rath, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **76**, 431 (2003).
- [107] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, and H. Wagner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **62**, 97 (2000).
- [108] F. Finger, S. Klein, R. Carius, T. Dylla, O. Vetterl, and A. L. B. Neto, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **14**, 621 (2003).
- [109] S. Ray, C. Das, S. Mukhopadhyay, and S. C. Saha, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74**, 393 (2002).
- [110] A. Pant, M. C. Huff, and T. W. F. Russell, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 1386 (2001).
- [111] M. Ichikawa, T. Tsushima, A. Yamada, and M. Konagai, *Jap. J. Appl. Phys.* **39**, 4712 (2000).
- [112] M. Zhu, X. Guo, G. Chen, H. Han, M. He, and K. Sun, *Thin Solid Films* **360**, 205 (2000).
- [113] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1419 (2001).
- [114] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3949 (2000).
- [115] IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **68**, 2223 (1996).
- [116] R. Fritsche, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2004).
- [117] C. J. Karlsson, F. Owman, E. Landemark, Y. C. Chao, P. Martensson, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4145 (1994).
- [118] C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, *Phys. Rev. B* **57**, 6258 (1998).
- [119] A. Einstein, *Ann. Physik* **17**, 132 (1905).
- [120] W. Jaegermann, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, edited by R. E. White et.al., Plenum Press, New York, (1996), vol. 30.
- [121] K. Jacobi, *Phys. Rev. B* **38**, 6291 (1988).
- [122] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, and A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 47 (2002).
- [123] E. Silinsh, *Organic Molecular Crystals - Their Electronic States*, vol. 16 of *Springer Series in Solid-State Sciences 16*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1980).
- [124] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- [125] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).
- [126] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [127] P. J. Cumpson, *Surf. Interface Anal.* **31**, 23 (2001).

- [128] M. Seah and W. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [129] T. Chiang and F. Himpsel, in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Springer-Verlag Heidelberg, (1989), vol. 23A
- [130] A. Franciosi and C. G. VandeWalle, *Surf. Sci. Rep.* **25**, 1 (1996).
- [131] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, and T. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **93**, 9683 (2003).
- [132] W. R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 60 (1978).
- [133] D. Cahen and A. Kahn, *Adv. Mater.* **15**, 271 (2003).
- [134] M. Pope and C. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, vol. 56 of *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*, Oxford University Press, New York, Oxford, (1999), 2nd ed.
- [135] D. Schlettwein, N. I. Jaeger, and D. Wohrle, *Macromol. Symp.* **59**, 267 (1992).
- [136] W. Smith and B. Rospendowski, in *Phthalocyanines - Properties and Applications*, edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH Publishers, Inc., New York, (1993), vol. 3,
- [137] R. J. Kobliska and S. A. Solin, *Phys. Rev. B* **8**, 3799 (1973).
- [138] K. Brühne, Dissertation, Universität Stuttgart (2003)
- [139] K. Dombrowski, Dissertation, Brandenburgische Technische Universität (2000)
- [140] M. I. Alonso and K. Winer, *Phys. Rev. B* **39**, 10056 (1989).
- [141] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, and P. Simon, *Phys. Rev. B* **64**, 195208 (2001).
- [142] L. K. Chau, C. D. England, S. Y. Chen, and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem.* **97**, 2699 (1993).
- [143] S. Tokito, J. Sakata, and Y. Taga, *J. Appl. Phys.* **77**, 1985 (1995).
- [144] F. Wuensch, G. Citarella, and M. Kunst, *Thin Solid Films* **403-404**, 526 (2002).
- [145] A. Achiq, R. Rizk, F. Gourbilleau, R. Madelon, B. Garrido, A. Perez-Rodriguez, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* **83**, 5797 (1998).
- [146] T. Matsumoto, J. Suzuki, M. Ohnuma, Y. Kanemitsu, and Y. Masumoto, *Phys. Rev. B* **63**, 195322 (2001).
- [147] C. Grupp and A. Taleb-Ibrahimi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 309-313 (1999).
- [148] R. Schlaf, R. Hinogami, M. Fujitani, S. Yae, and Y. Nakato, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **17**, 164 (1999).
- [149] H. Peisert, M. Knupfer, and J. Fink, *Surf. Sci.* **515**, 491 (2002).
- [150] D. A. Evans, H. J. Steiner, S. Evans, R. Middleton, T. S. Jones, S. Park, T. U. Kampen, D. R. T. Zahn, G. Cabailh, and I. T. McGovern, *J. Phys.-Condes. Matter* **15**, S2729 (2003).
- [151] L. Ottaviano, L. Lozzi, F. Ramondo, P. Picozzi, and S. Santucci, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **105**, 145 (1999).
- [152] M. S. Liao, T. Kar, S. M. Gorun, and S. Scheiner, *Inorg. Chem.* **43**, 7151 (2004).
- [153] A. Ghosh, P. G. Gassman, and J. Almlof, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1932 (1994).

- [154] H. Peisert, T. Schwieger, J. M. Auerhammer, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, P. R. Bressler, and M. Mast, *J. Appl. Phys.* **90**, 466 (2001).
- [155] M. Nakamura, Y. Morita, Y. Mori, A. Ishitani, and H. Tokumoto, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1109 (1996).
- [156] D. A. Evans, H. J. Steiner, A. R. Vearey-Roberts, V. Dhanak, G. Cabailh, S. O'Brien, I. T. McGovern, W. Braun, T. U. Kampen, S. Park, et al., *Appl. Surf. Sci.* **212**, 417 (2003).
- [157] M. Gorgoi, W. Michaelis, T. U. Kampen, D. Schlettwein, and D. R. T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 138 (2004).
- [158] E. Kol'tsov, T. Basova, P. Semyannikov, and I. Igumenov, *Mater. Chem. Phys.* **86**, 222 (2004).
- [159] U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, and D. Wohrle, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19398 (2004).
- [160] W. Y. Gao and A. Kahn, *Org. Electron.* **3**, 53 (2002).
- [161] W. Y. Gao and A. Kahn, *J. Phys.-Condes. Matter* **15**, S2757 (2003).
- [162] A. Kahn, N. Koch, and W. Y. Gao, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **41**, 2529 (2003).
- [163] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976).
- [164] G. Paasch, H. Peisert, M. Knupfer, J. Fink, and S. Scheinert, *J. Appl. Phys.* **93**, 6084 (2003).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Möglichkeit, die Dissertation im Fachgebiet Oberflächenforschung anzufertigen, und für Anregungen und Unterstützung während der Arbeit an diesem Thema.

Dr. Thomas Mayer für die hervorragende Betreuung, für Diskussionen und Einsatzbereitschaft in Rahmen dieser Arbeit und des Projektes.

Den Projektpartnern Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Prof. Dr. Derck Schlettwein, Dr. Marinus Kunst, Christian Kelting, Ossamah Abdallah und Sergey Makarov für die Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts der Volkswagenstiftung.

Dr. Jörg Rappich für die Möglichkeit, Ramanmessungen am HMI Berlin durchzuführen.

Konrad Schwanitz und Christian Kelting für die Zusammenarbeit während der BESSY-Messzeiten.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung für die Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima, insbesondere Dr. Thomas Schulmeyer für eine Ferndiagnose des Ergebnis-Teils und Frank Säuberlich für die Bereitstellung des nötigen Keksnachschubs, Bengt Jäckel, Dr. Andreas Klein, Dr. Andreas Thißen, Dr. Jochen Fritsche und Dr. Ralf Hunger für viele kleine Hilfestellungen, Margga Lang für die Erledigung von bürokratischen Notwendigkeiten, Marcus Ahles von der AG E-Mat für die Messungen mit der Ulbrichkugel, und vielen anderen mehr...

Meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums.

Meiner Freundin Bettina von ganzem Herzen für ihre Aufmunterungen und ihre Geduld, für ihr Verständnis in der Zeit des Schreibens und für die Fehlersuche in dieser Arbeit.

Lebenslauf

Ulrich Weiler

Geboren am: 9. März 1977 in Sindelfingen

Schulbildung

Sept. 1983 bis Juli 1987	Grundschule Hinterweil in Sindelfingen und Grundschule in Gerstetten
Sept. 1987 bis Juni 1996	Max-Planck-Gymnasium in Heidenheim/Brenz Abschluss: Abitur

Zivildienst

Sept. 1996 bis Sept. 1997	Arbeiterwohlfahrt Heidenheim/Brenz, Mobiler Sozialer Dienst
---------------------------	--

Hochschulstudium

Okt. 1997 bis Mai 2002	Technischen Universität Darmstadt, Studium der Materialwissenschaften; Schwerpunkte <i>Elektronische Materialeigenschaften</i> und <i>Dünne Schichten</i>
Okt. 1999	Vordiplom
Okt. 2001	Erfolgreicher Abschluss der Diplomprüfungen Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. Jaegermann; Thema: Präparation und Charakterisierung alternativer Rückkontakte für CdTe-Solarzellen

Praktikum

Juli bis Sept. 2000	Philips Forschungslaboratorien GmbH in Aachen, Abteilung Elektronische Keramik
---------------------	---

Promotion

Juli 2002 bis Nov. 2005	Promotion im Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. Jaegermann; Thema: Silizium-Farbstoff-Hybridssysteme für die Photovoltaik - Präparation und Eigenschaften
-------------------------	---

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov and D. Wöhrle, *Electronic Energy Levels of Organic Dyes on Silicon: A Photoelectron Spectroscopy Study of ZnPc, F₁₆ZnPc and ZnTPP on p-Si(111):H*, Journal of Physical Chemistry B, **108** (50), 19398-19403 (2004)

U. Weiler, K. Schwanitz, C. Kelting, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Mayer and W. Jaegermann, *Phthalocyanines Incorporated into Hot Wire-CVD Grown Silicon*, Thin Solid Films, zur Veröffentlichung angenommen

D. Kraft, U. Weiler, Y. Tamm, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, *Alternative back contacts for CdTe solar cells: a photoemission study of the VSe₂/CdTe and TiSe₂/CdTe interface formation*, Thin Solid Films, **431**, 382-386 (2003)

A. Hepp, M. Ahles, H. Heil, R. Schmechel, U. Weiler, Th. Mayer, W. Jaegermann, *New concepts for light emitting transistors*, Proc. SPIE Vol. 5522- The International Society for Optical Engineering, Organic Field Effect Transistors II (2004)

Konferenzbeiträge

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 2003

Alignment of Energy States at Semiconductor/Dye Heterointerfaces

U. Weiler, F. Säuberlich, G. Liu, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann

1st International Symposium on Complex Materials, Bremen, 2003

Interface analysis of organic pigment layers on silicon

U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, N. Baziakina, D. Wöhrle, C. Kelting, D. Schlettwein, O. Abdallah and M. Kunst

Silicon-Organic-Pigment Material Hybrids for Photovoltaic Application

T. Mayer, U. Weiler, W. Jaegermann, N. Baziakina, D. Wöhrle, C. Kelting, D. Schlettwein, O. Abdallah and M. Kunst

Frühjahrstagung der DPG, AK Festkörperphysik, Regensburg, 2004

Photo Electron Spectroscopy of Silicon-Organic Pigment Interfaces

U. Weiler, T. Mayer, R. Hunger, W. Jaegermann, C. Kelting, and D. Schlettwein

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 2004

Electronic states alignment of ZnPc, F₁₆ZnPc and ZnTPP on Si(111):H in view of silicon/organic hybrid materials for photovoltaic applications

U. Weiler, T. Mayer and W. Jaegermann

Organic absorber centres in Si: an organic inorganic composite absorber material for thin film solar cell application

U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, C. Kelting, D. Schlettwein, D. Wöhrle, O. Abdallah and M. Kunst

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, 2005

Phthalocyanines incorporated into Hot-Wire CVD Grown Silicon

U. Weiler, K. Schwanitz, C. Kelting, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Mayer and W. Jaegermann

2nd International Symposium on Complex Materials, Stuttgart, 2005

Adaption of Microcrystalline Silicon Deposition to the Conditions of Dye Co-deposition

U. Weiler, T. Mayer, W. Jaegermann, O. Abdallah and M. Kunst

Silicon-Organic Pigment Material Hybrids for Photovoltaic Application

W. Jaegermann, U. Weiler, T. Mayer, C. Kelting, D. Schlettwein, S. Makarov, D. Wöhrle, O. Abdallah, M. Kunst

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 23. November 2005

